

Université de Sherbrooke  
Faculté de Génie  
Département de génie chimique et de génie biotechnologique

# Extraction et compatibilisation de nanocristaux de cellulose issus de résidus lignocellulosiques pour le renforcement de biocomposites

Thèse de doctorat  
Spécialité : Génie Chimique

Jérémy ASTRUC

Sherbrooke (Québec) Canada

Juillet 2018

## Membres du Jury

Prof. M.ROBERT, S.ELKOUN et G.LAROCHE : Directeur et codirecteurs.

Prof. J-M. LAVOIE : Rapporteur, membre interne.

Prof. M.FORUZANMEHR : Évaluateur, membre extérieur.

## Résumé du projet de thèse :

Actuellement, l'utilisation intensive des matières plastiques dérivées du pétrole occasionne de nombreuses et sérieuses problématiques environnementales qui préoccupent l'ensemble de la société. Afin de diminuer leur utilisation et de les remplacer progressivement par des matériaux durables, de nombreuses recherches sont axées sur l'élaboration de composites à matrices biopolymères et à renforts biosourcés produits à partir de ressources renouvelables. Parmi les biorenforts potentiels, les fibres cellulosiques contenues à l'intérieur des végétaux présentent l'avantage d'être peu coûteuses, peu denses, et possèdent des propriétés spécifiques comparables aux fibres synthétiques permettant ainsi de les utiliser dans de nombreux secteurs tels que l'automobile, la construction, l'emballage alimentaire, *etc.* Néanmoins, les végétaux ne sont actuellement pas utilisés à leur plein potentiel. Certaines parties des plantes ne sont tout simplement pas exploitées. La littérature foisonne d'études portant sur l'extraction de fibres et fibrilles de cellulose ainsi que des nanocristaux faisant partis de leur structure. Les nanocristaux de cellulose (NCC) possèdent en général de bonnes propriétés de renforcement grâce à leurs microstructures et leur cristallinité élevée. De plus, la source de cellulose, la méthode d'extraction et les traitements utilisés permettent de faire varier la morphologie des NCC et donc l'obtention de particules isotropes ou anisotropes selon les applications désirées. Néanmoins, le caractère hydrophile de la cellulose, principalement dû à la présence de nombreux groupements hydroxyles dans sa structure, limite la dispersion, l'adhésion interfaciale et donc le renforcement des polymères hydrophobes.

Afin d'améliorer la compatibilité NCC/matrice, de nombreuses approches ont été effectuées afin de modifier la chimie de surface des nanocristaux de cellulose. Leur utilisation majoritaire dans les matrices polymères a amené de nombreux chercheurs à étudier le greffage de chaînes polymériques à leur surface. Ainsi, certaines études se sont focalisées sur le greffage de chaînes d'acide polylactique (PLA) ou de polycaprolactone (PCL) à la surface des NCC pour le renforcement de biopolymères. Néanmoins, les procédés actuels utilisés pour la compatibilisation des NCC et la formation de ces biocomposites restent complexes et énergivores. Le développement d'un procédé simple est donc nécessaire pour envisager et promouvoir l'utilisation à une plus grande échelle de NCC issus de résidus cellulosiques.

Dans ce projet en vue de valoriser la biomasse locale, des tiges de lin canadien et d'asclépiade provenant du Québec ont été utilisées. Afin d'examiner leur structure et déterminer leur composition chimique, un procédé d'extraction de la cellulose, en éliminant successivement les différents constituants présents dans ces fibres a été utilisé. De plus, un traitement de mercerisation a été employé dans le but d'éliminer l'hémicellulose et modifier la structure cristalline de la cellulose, en une forme plus stable thermodynamiquement. Les différentes étapes d'extraction ont été examinées par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction aux rayons X (XRD), analyse thermogravimétrique (TGA) et, microscopie électronique à balayage (SEM), en transmission (TEM) et à force atomique (AFM) afin de quantifier et déterminer les constituants présents dans les fibres, la cristallinité, la structure cristalline, la stabilité thermique ainsi que la morphologie et la rigidité des nanocristaux de cellulose obtenus par hydrolyse acide. Les résultats montrent l'obtention de nanoparticules à morphologie sphérique et cylindrique (i.e. whiskers ou bâtonnets) à partir des tiges de lin et d'asclépiade respectivement. En outre, l'analyse thermique a mis en évidence une meilleure résistance thermique de la cellulose de type-II comparativement à la cellulose native de type-I. Enfin, l'analyse AFM a permis, quant à elle, de mesurer le module transversal des NCC extraits.

L'utilisation d'un sel d'argent en présence de monomères d' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) a permis d'initier la polymérisation par ouverture de cycle à température ambiante et d'assurer la compatibilisation des

NCC au travers d'un procédé simple. En effet, le protocole développé a permis le greffage, par liaisons covalentes, de chaînes de PCL à la surface des NCC durant la polymérisation *in situ* de la matrice PCL. La formation de liaisons ester entre les chaînes de PCL et les NCC et, de particules d'argent, Ag (0), ont été analysées par spectrométrie photoélectrique (XPS), spectroscopies infrarouge et UV ainsi que par microscopie électronique à balayage (SEM) afin de comprendre le mécanisme réactionnel.

Mots clés : fibres cellulosiques, valorisation de la biomasse, nanocristaux de cellulose (NCC), renforcement de biopolymères, compatibilité NCC/matrice, greffage de chaînes polymériques.

## Remerciements :

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury pour le temps accordé à la lecture de ce manuscrit ainsi que pour leur participation à ma soutenance. Je remercie également les Prof. Mathieu Robert et Saïd Elkoun de m'avoir offert la possibilité de faire mon doctorat au Québec durant ces 3 années. Merci Saïd pour tes conseils et le temps passé au niveau de la rédaction.

Je tenais à remercier le Prof. Gaëtan Laroche qui a répondu présent lorsque je l'ai sollicité, pour le suivi de mon projet ainsi que pour ses encouragements et ses mails toujours très plaisants à lire.

Un grand merci au Prof. Foruzanmehr pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir ensemble, pour son implication au bien-être du groupe ainsi que pour l'encadrement qu'il m'a apporté. Patrice Cousin, merci à toi aussi pour ton suivi tout au long de mon projet, pour les coupures restaurants le midi ainsi que pour ta bonne humeur.

Merci également au professeur Jean-Michel Lavoie pour avoir accepté rapidement de faire partie de mon jury en tant que rapporteur ce qui nous a permis de fixer une date pour fin juillet, et me permettre de rentrer en France début août afin de profiter des vacances.

Merci également aux techniciens avec qui j'ai pu travailler à de nombreuses reprises, et qui m'ont supporté durant ces 3 ans. Olivier, Isabelle, Nathalie, Sonia, Carl, Charles, Daniel, merci à vous tous de veiller aux bons fonctionnements des laboratoires et à l'entretien de tous ces appareils de mesure indispensable à nos projets. Merci aussi au secrétariat du département de génie chimique pour leur enthousiasme et leur aide.

Une pensée particulière à Stéphane Gutierrez, qui a toujours été présent pour moi et avec le sourire. Je te remercie pour ces nombreuses heures de discussions et pour les infos que tu m'as partagées, ça va me manquer !

Il reste encore plein de monde, Guillaume, merci à toi pour ton aide avec l'AFM, bon courage pour la suite. Merci aussi Michel de m'avoir offert la possibilité de travailler sur une machine aussi récente.

Que dire de ces 3 années si ce n'est qu'elles ont été riches en aventures ! L'époque sherbrookoise ainsi que l'ère granbyenne ont toutes deux apporté leurs lots de surprises. Marie, Pierre, merci de m'avoir supporté durant tout ce temps. Merci pour les randos, les soirées, les trajets dans le petit bijou, et j'en passe. Je suis content d'avoir pu partager tout ça avec vous.

Merci aux Iraniens de notre groupe, Babak, Javad et surtout Reza d'avoir étoffé mon vocabulaire perse. « Toreily Boholy », c'était bien sympa de tous vous connaître. Merci à toi aussi Lina, pour les discussions scientifiques qu'on a pu avoir, pour ta sincérité, pour nos multiples périples afin de ranger les labos ainsi que pour ton hospitalité et tes gâteaux mmmmmm !

Amélie, je ne peux pas t'oublier en parlant de nourriture, merci pour tous les petits plats que tu nous as préparés toi aussi, je te souhaite bien du courage pour la suite.

Flo, même s'il ne te restait qu'une année lorsque je suis arrivé, merci d'avoir été toi-même. Chaque sortie avec toi était une aventure, les tennis, les sorties Provigo, le 24 juin à Québec, les matchs NBA, le Mont-Bellevue, la piscine des stagiaires, bref tous ces délires qui nous ont permis de bien nous amuser tout en travaillant.

Merci à toi aussi Clément. On a beau avoir des caractères différents, tu restes une personne que j'apprécie (autant que tes crumbles) et avec qui j'ai passé de bons moments. Ivan, merci à toi aussi,

ta folie nous a bien égayés, puis ton accent m'a permis de me sentir comme à la maison. Vincent, Alex, il va falloir que l'on continue le D&D tous ensemble !

Steven, Rebecca, merci pour toutes les soirées passées et particulièrement à SFXB ! Vous êtes au top, j'espère que l'on se reverra.

Laura, ma petite québécoise, merci d'avoir supporté mon côté râleur français. Dommage que tu sois resté sur Sherbrooke, mais c'était bien fun.

Imad, je suis content d'avoir fait ta connaissance grâce aux poses clopes, t'es un mec génial, plein de bonnes choses pour la suite. Raef, c'était sympa de t'avoir connu aussi. Lewis, merci à toi pour les poses pizzas, les rigolades au lab, le temps passé sur le salon. Petite pensée pour David aussi.

Et merci à tous les autres, Vincent et Laura, Jérôme, Louis-Simon, Romain, Fanny, Jamie ainsi que tous nos stagiaires, avec une pensée particulière pour Bastien qui sera à jamais le premier. A tous les autres que je n'ai pas cité, désolé et merci d'avoir été présent dans cette aventure.

Je tenais également à remercier ma famille et mes amis, et principalement mes parents, sans qui je ne pourrai être là. Merci à vous tous d'avoir été présent et de l'être encore pour moi. Une pensée aussi à ma petite Mame avec qui j'aurai voulu partager ce moment.

Merci à vous tous.

## Table des matières :

Introduction .....	1
1 Contexte.....	1
2 Problématique.....	2
3 Plan de thèse .....	3
Chapitre 1 : État de l'art .....	5
1 Les fibres végétales .....	5
1.1 Structure des fibres végétales.....	5
1.1.1 Les microfibrilles de cellulose .....	6
1.1.2 L'hémicellulose .....	7
1.1.3 La lignine .....	8
1.1.4 Les extractibles et non extractibles.....	10
1.2 Les différents types de fibres végétales et leur composition chimique.....	10
1.3 Les sources cellulosiques .....	12
2 La cellulose.....	14
2.1 Structure moléculaire de la cellulose .....	15
2.1.1 Arrangement supramoléculaire.....	15
2.1.1 Réactivité de la cellulose .....	17
2.1.2 Structures cristallines .....	17
2.1.3 Le procédé de mercerisation .....	19
2.2 Extraction de la cellulose .....	20
2.2.1 Prétraitement .....	20
2.2.2 Traitements utilisés .....	21
2.3 La nanocellulose.....	22
2.3.1 Obtention .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

3	Les matériaux composites .....	25
3.1	Présentation des composites.....	25
3.2	Les renforts.....	26
3.3	La matrice polymère.....	26
3.3.1	Les résines thermodurcissables.....	27
3.3.2	Les thermoplastiques .....	27
3.3.3	Les biopolymères et les polymères biodégradables.....	27
3.4	L'interface .....	31
3.4.1	Limitation des fibres cellulosiques .....	32
3.5	Les nanocomposites et nanorenforts .....	32
3.5.1	Propriétés des NCC et applications .....	33
4	Compatibilisation des NCC.....	36
4.1	Fonctionnalisation par adsorption.....	36
4.2	Modification de surface par formation de liaisons covalentes .....	37
4.3	Greffage d'oligomères et de polymères .....	39
4.3.1	Approche « Grafting onto » .....	39
4.3.1	Approche « grafting from » et polymérisation par ouverture de cycle .....	40
4.3.2	Polymérisation par ouverture de cycle cationique .....	42
5	Bilan et orientation des travaux .....	43
Chapitre 2 : Extraction et isolation de nanosphères de cellulose à partir de résidus de tiges de lin. 45		
1	Résumé Français.....	46
2	Abstract.....	46
3	Introduction .....	47
4	Materials and methods.....	48
4.1	Materials.....	48



4.2	Cellulose extraction.....	48
4.3	Extraction of cellulose-II nanospheres .....	49
4.4	Characterization .....	49
4.4.1	Fourier transform infrared (FT-IR).....	49
4.4.2	X-ray Diffraction (XRD) .....	50
4.4.3	Scanning electron microscopy (SEM) .....	50
4.4.4	Transmission electron microscopy (TEM) .....	50
4.4.5	Particle size measurement and zeta potential.....	50
4.4.6	Moisture content .....	51
4.4.7	Thermogravimetric analysis (TGA).....	51
4.4.8	Atomic force microscopy (AFM) .....	51
5	Results and discussion .....	51
5.1	Chemical composition of raw flax fibers .....	51
5.2	FT-IR analysis of raw fibers, isolated cellulose and CNS .....	52
5.3	Crystalline structure of raw, mercerized cellulose and CNS .....	53
5.4	Morphological characterization.....	55
5.5	Particle size distribution and zeta potential of CNS-II.....	56
5.6	Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) .....	57
5.7	Thermal behavior of CNS-II by thermogravimetric analysis (TGA).....	59
5.8	Mechanical properties of flax-CNS by means of AFM Jump Mode .....	60
6	Conclusion.....	61
Chapitre 3 : Extraction et isolation de nanocristaux de cellulose à partir des résidus de tiges d'asclépiade : Analyse de la composition chimique des tiges et caractérisation des NCC. ....		
1	Résumé français.....	63
2	Abstract.....	63
3	Introduction .....	65

4	Materials .....	66
4.1	<i>Asclepias syriaca</i> : Extraction of Cellulose.....	66
4.2	<i>Asclepias syriaca</i> : Isolation of Cellulose Nanocrystals (CNCs). ....	67
4.3	Methods.....	67
4.3.1	Moisture content .....	67
4.3.2	Fourier transform infrared (FT-IR).....	67
4.3.3	X-ray Diffraction (XRD) .....	67
4.3.4	Thermogravimetric analysis (TGA).....	67
4.3.5	Scanning electron microscopy (SEM) .....	68
4.3.6	Electrophoretic mobility and size distribution (Nanosizer) .....	68
4.3.7	Atomic force microscopy (AFM) .....	68
5	Results and discussions .....	68
5.1	<i>Asclepias syriaca</i> stem: Chemical composition .....	68
5.2	<i>Asclepias syriaca</i> raw fibers to CNCs: FT-IR Characterization .....	71
5.3	<i>Asclepias syriaca</i> raw fibers to CNCs: Crystalline structure .....	73
5.4	<i>Asclepias syriaca</i> raw fibers to CNCs: Thermal stability .....	74
5.5	<i>Asclepias syriaca</i> raw fibers to CNCs: Morphology.....	76
5.1	<i>Asclepias syriaca</i> CNCs-II: Transversal elastic modulus ( $E_T$ ) .....	80
6	Conclusion.....	81
Chapitre 4 : Modification de surface de nanocristaux de cellulose (CNCs) par greffage de chaînes de polycaprolactone (PCL) lors de la polymérisation <i>in situ</i> de l' $\epsilon$ -carpolactone ( $\epsilon$ -CL) à température ambiante. ....		
1	Résumé français.....	83
2	Abstract.....	83
3	Introduction .....	85
4	Experimental part .....	87

4.1	Compounds.....	87
4.2	Cellulose Extraction .....	87
4.3	Isolation of Cellulose Nanocrystals .....	88
4.4	Ring Opening Polymerization Procedure.....	89
4.5	Characterization .....	89
<b>5</b>	<b>Results and Discussion .....</b>	<b>90</b>
5.1	Reaction mechanism .....	90
5.2	Formation of Ag(0) particles.....	92
5.3	Grafting of PCL.....	93
5.4	Molecular weight of free PCL.....	95
<b>6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>97</b>
	Conclusion générale .....	98
	Références .....	101

## Liste des Figures :

**Figure I.1 :** Structure d'une fibre végétale [1].

**Figure I.2 :** Schéma présentant l'arrangement structural de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entre-elles [2].

**Figure I.3 :** Les sucres monomériques pouvant être observés dans la composition de l'hémicellulose [3].

**Figure I.4 :** Composition chimique de la lignine selon le modèle d'Adler et des 3 monomères la constituant [4].

**Figure I.5 :** Tiges de lin soumises au rouissage après la culture de la graine.

**Figure I.6 :** Variété d'asclépias syriaca présente au Québec. Les gousses referment les fibres blanches creuses appelées soie d'Amérique.

**Figure I.7 :** Structure moléculaire de la cellulose [5].

**Figure I.8 :** Schéma représentant l'organisation cristal — amorphe dans les fibres végétales [6].

**Figure I.9 :** Réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires pour la structure cristalline I $\alpha$  de la cellulose [7].

**Figure I.10 :** Les différentes structures cristallines de la cellulose ainsi que leurs méthodes d'obtention [8].

**Figure I.11 :** Schéma du réseau de liaisons hydrogène pour a) la cellulose-I et b) la cellulose-II [9].

**Figure I.12 :** Schéma représentant le mécanisme de la mercerisation [10].

**Figure I.13 :** Mécanisme de l'hydrolyse acide de la cellulose [1].

**Figure I.14 :** Structure chimique de polyesters biodégradables aliphatiques et aliphatique aromatiques ayant des intérêts à la commercialisation [11].

**Figure I.15 :** Structure chimique de l'acide lactique, du lactide et de l'acide polylactique (PLA) [12].

**Figure I.16 :** Structure chimique de l' $\epsilon$ -caprolactone (gauche) et du polycaprolactone (droite).

**Figure I.17 :** Représentation schématique d'un composite afin de visualiser l'interface.

**Figure I.18 :** Illustration de la tortuosité pour une particule se diffusant (A) dans un composite avec des charges lamellaires ou filées. (B) dans un polymère sans charge [13].

**Figure I.19 :** Schéma de l'auto-organisation des bâtonnets (whiskers) de cellulose en phase cholestérique.

**Figure I.20 :** Représentation schématique d'un colloïde inverse pour la stabilisation des NCC en milieu apolaire [14].

**Figure I.21 :** Diagramme illustrant différents types de modifications chimiques à la surface des NCC [15].

---

**Figure II.1.** FT-IR spectra of raw, dewaxed, holocellulose, mercerized cellulose and CNS flax fibers.

**Figure II.2.** XRD patterns of raw fibers, mercerized cellulose and CNS of flax stem in comparison with commercial cellulose-I.

**Figure II.3.** SEM pictures of flax: (a) raw fibers; (b) dewaxed fibers; (c) holocellulose; (d) mercerized cellulose and (e) CNS-II.

**Figure II.4.** TEM images of flax-CNS: (a) CNS-II aggregates; (b) isolated CNS.

**Figure II.5.** Particle size distribution of Flax-CNS.

**Figure II.6.** Pair distance distribution function of flax-CNS before and after sonication (CNS-BS and CNS-AS respectively) for a  $d_{\max} = 28$  nm.

**Figure II.7.** (a) TGA and (b) DTG curve of raw fibers (dash lines), mercerized cellulose (dot lines) and CNS (solid line) from flax fibers.

---

**Figure III.1:** FT-IR spectra of (a) *Asclepias*-Raw Fibers; (b) *Asclepias*-Dewaxed; (c) *Asclepias*-Holocellulose; (d) *Asclepias*-Mercerized Cellulose; (e) *Asclepias*-CNCs.

**Figure III.2:** XRD patterns of *Asclepias*- raw fibers, mercerized cellulose and CNCs.

**Figure III.3:** (a) TGA and (b) DTG curve of raw fibers (solid line), mercerized cellulose (dash lines) and CNCs (dot lines) from milkweed stem fibers.

**Figure III.4:** SEM images of *Asclepias* (a) raw fibers; (b) dewaxed fibers; (c) holocellulose; (d) mercerized cellulose; (e) CNCs suspension and (f) freeze-dried CNCs.

**Figure III.5:** Size distribution by Volume of *Asclepias*- CNCs in water (0.1 wt%).

**Figure III.6:** AFM Topography images of *Asclepias*-CNCs (a) low magnification; (b) high magnification.

---

**Figure IV.1:** Procedure for pure cellulose type-II extraction from raw fibers.

**Figure IV.2:** Reaction mechanisms of grafting PCL (M.1) and formation of free PCL (M.2) with  $\text{AgSbF}_6$ .

**Figure IV.3:** A) XPS wide scan of non-modified and modified CNCs. B) Ag 3d High-resolution and peaks deconvolution of modified CNCs.

**Figure IV.4:** UV-visible absorption spectra of  $\epsilon$ -CL/CNCs/ $\text{AgSbF}_6$  system before (BP) and after polymerization (AP).

**Figure IV.5:** FT-IR spectra of commercial PCL, non-modified and modified CNCs. (PCL peak not at the same scale in the insert).

**Figure IV.6:** C 1s high-resolution XPS spectra of non-modified and modified CNCs.

## Liste des tableaux :

**Tableau I.1 :** Composition et teneur ( en % massique) chimique de certains végétaux [16].

**Tableau I.2 :** Propriétés mécaniques de différentes fibres végétales, minérales et synthétiques [17].

**Tableau I.3 :** Dimensions des NFC et NCC obtenus pour différentes sources de cellulose ainsi que les techniques de caractérisation utilisées [18].

---

**Table II.1.** Moisture absorption and weight content for extractives, lignin, hemicellulose and cellulose for flax stem fibers.

**Table II.2.** CNS size obtained with SEM, AFM, TEM, SAXS and nanosizer measurements.

---

**Table III.1:** Moisture absorption and weight content of extractives, lignin, hemicellulose and cellulose for different natural fibers.

---

**Table IV.1:** Effect of CNCs and AgSbF<sub>6</sub> contents on CROP polymerization reaction.

**Table IV.2:** Functional group ratios and band positions of the C 1s high-resolution XPS bands of non-modified and modified CNCs.

**Table IV.3:** Mn, Mw, polydispersity index (PDI) and number average polymerization degree (DP<sub>n</sub>) of the free chains of PCL after polymerization by GPC.

# Introduction

## 1 Contexte

La découverte des matières plastiques synthétiques au début du XX<sup>ème</sup> siècle, a permis un développement sans précédent de la société moderne. Ces matériaux, très faciles à mettre en œuvre à l'échelle industrielle et peu coûteux, ont facilité le remplacement de pièces lourdes et onéreuses anciennement élaborées à partir de métaux et sont, de nos jours, omniprésents. Néanmoins, l'impact environnement des matières plastiques, tout au long de leur cycle de vie, a souvent été négligé et devient de plus en plus préoccupant.

Afin de substituer les matières plastiques pétrosourcées, d'innombrables recherches ont été axées sur l'élaboration de polymères biodégradables et biosourcés ainsi que sur l'utilisation de renforts de fibres naturelles végétales. En effet, dans le domaine de l'emballage, certains bioplastiques « à usage unique » ont déjà remplacé les emballages plastiques usuels de courte durée [19]. Quant aux fibres végétales, leur utilisation commence à se répandre de plus en plus, notamment dans les domaines de l'automobile afin de réduire la quantité de plastique utilisé dans l'habitacle ainsi que dans la construction avec le développement de panneaux en béton de chanvre [20], [21].

Les fibres végétales présentent l'avantage d'être peu coûteuses et peu denses, malgré des propriétés mécaniques inférieures aux renforts traditionnels inorganiques, comme la fibre de verre, faisant d'elles des renforts de choix dans des applications non- ou semi-structurales [22]. Parmi la grande quantité de fibres utilisées, les plus exploitées actuellement dans les matériaux composites sont le jute, le lin et le chanvre [23]. Les résidus ou déchets agricoles et industriels, quant à eux, commencent progressivement à être exploités, mais leur utilisation dans les matériaux reste secondaire en raison de leurs plus faibles propriétés de renforcement comparé aux fibres exclusivement cultivées dans cette optique [24].

Cependant, même si ces fibres ou ces anas ont peu d'intérêts à être utilisés directement dans les composites, les éléments les constituants peuvent tout de même être exploités. La cellulose qui est l'élément qui contribue le plus aux propriétés structurales des végétaux en est un bon exemple. En effet, la cellulose est un polymère semi-cristallin présent dans les fibres végétales sous forme de faisceau de fibrilles. Chaque fibrille est constituée d'un amas de microfibrilles de cellulose

composées de parties cristallines et de zones amorphes. Les parties cristallines, communément appelées cristallites ou nanocristaux de cellulose, sont les éléments structuraux de plus petites tailles dans les fibres végétales. Leur extraction pourrait ainsi être une solution efficace de valorisation des déchets végétaux ; d'autant plus que les NCC ont déjà prouvé leur potentiel en tant que renforts dans les matrices polymères. En effet, et comparativement aux fibres de cellulose, les NCC, en raison de leurs tailles, affichent des propriétés remarquables. D'une part, ils sont généralement plus réactifs, due à une surface spécifique élevée, laissant entrevoir de plus grandes interactions à l'interface particule/matrice. D'autre part, leur cristallinité élevée leur permet d'avoir une rigidité et une perméabilité à l'eau et aux gaz supérieure aux fibres cellulosiques. Enfin, ces nanoparticules peuvent sous certaines conditions, présenter des propriétés optiques et électriques intéressantes faisant d'eux des renforts très polyvalents utilisables dans la majorité des secteurs industriels tels que l'automobile, l'emballage alimentaire, le médical ou encore la construction [18]. Cependant, le caractère hydrophile de la cellulose, dû à la présence de nombreux groupements hydroxyles, limite l'efficacité du renforcement des fibres naturelles et des NCC dans les matrices polymères hydrophobes. Dans ce cas, les interactions à l'interface sont limitées et le transfert de charge entre la matrice et les renforts n'est pas optimal. Ainsi et depuis plusieurs années, de nombreuses études traitent de la modification de surface et de la compatibilisation des NCC avec différentes matrices hydrophobes. Le greffage et l'utilisation de biopolymères tels que l'acide polylactique (PLA) ou le polycaprolactone (PCL) ont ainsi été largement étudiés dans le but de former des composites entièrement biosourcés. [25]–[28].

## 2 Problématique

La culture du lin est très répandue au Canada, essentiellement pour l'utilisation de sa graine. La grande majorité des tiges sont abandonnées ou incinérées occasionnant des problématiques d'ordre économique et écologique [29]. L'asclépiade quant à elle, est une plante encore considérée comme « mauvaise herbe » et qui, depuis quelques années, est largement remise au goût du jour au Canada, et plus particulièrement au Québec. Deux raisons expliquent cela : i) la soie présente dans les gousses affiche des propriétés d'isolation acoustique et thermique remarquables en raison de sa microstructure creuse et ii) sa culture permet de lutter contre le déclin du papillon monarque au Canada [30]. Cependant, comme pour le lin, les fibres présentent dans les tiges ne sont pas exploitées. De plus cette plante, relativement peu connue du grand public, a fait l'objet de seulement quelques études portant principalement sur la caractérisation physico-chimique de ses



fibres. Les tiges de lin et d'asclépiades renfermant également des NCC, elles peuvent être exploitées afin d'obtenir ces nanorenforts. Toutefois, la morphologie des NCC dépend à la fois de la source botanique mais aussi des paramètres d'extraction [31], [32]. Néanmoins, la majorité des travaux traitent de l'extraction de bâtonnets de cellulose (whiskers), en raison de leur plus grand renforcement, alors que seules quelques études s'intéressent à l'isolation de nanosphères et l'étude de leurs propriétés [33], [34]. Ces nanosphères peuvent être avantageusement utilisées comme renforts dans des applications nécessitant des propriétés isotropes.

Enfin, la compatibilisation des NCC et leur incorporation dans les biopolymères tels que le PLA ou le PCL demeure, à l'heure actuelle, un défi. Le greffage de chaînes de polymère à la surface des NCC est considéré comme la technique la plus adéquate pour augmenter l'adhésion NCC/matrice [35]. Cependant, ces procédés sont complexes et difficiles à maîtriser [36].

Afin de valoriser une partie des résidus de la biomasse locale canadienne, ce projet traite de l'extraction de la cellulose et des NCC ainsi que de la compatibilisation NCC/biopolymères.

Les objectifs spécifiques sont donc :

**Objectif spécifique 1 :** Extraire, par étapes successives, les composés présents dans les tiges de lin et d'asclépiade et caractériser leurs structures et propriétés physico-chimiques.

**Objectif spécifique 2 :** Extraire et isoler les nanocristaux de cellulose (NCC) présents dans les parties cristallines des fibres cellulosiques en mettant l'accent sur leurs morphologies, leurs résistances thermiques et leurs propriétés mécaniques.

**Objectif spécifique 3 :** Modifier la surface des NCC par greffage de chaînes polymères permettant le renforcement de biocomposites.

### 3 Plan de thèse

Le premier chapitre, organisé en 4 parties, traite de la revue littéraire dont la 1<sup>ère</sup> partie porte sur les fibres végétales et leur structure. Dans la seconde partie, il est question de l'organisation moléculaire, des propriétés physico-chimiques et des procédés d'extraction de la cellulose et des NCC. La troisième partie présente les composites et traite des matrices polymères et biopolymères ainsi que des renforts utilisés dans les nanocomposites. La dernière partie est, quant à elle,

consacrée à la modification chimique de surface des NCC afin de les compatibiliser avec des matrices polymères et biopolymères hydrophobes.

Les chapitres 2 à 4, présentés sous forme d'articles, exposent les résultats obtenus. Ainsi, le chapitre 2 traite de l'extraction et de l'isolation de nanosphères de cellulose à partir des tiges de lin canadien. Le procédé d'extraction pour chacune des étapes ainsi que la morphologie, la structure cristalline et les propriétés thermiques et mécaniques des NCC y sont discutés. La composition des tiges d'asclépiade, l'isolation de nanocristaux de cellulose sous forme de bâtonnets et le procédé d'extraction sont discutés au chapitre 3. Par la suite, au chapitre 4, un protocole simple et peu énergivore utilisant un sel d'argent ( $\text{AgSbF}_6$ ) afin d'initier la polymérisation par ouverture de cycle de monomères ( $\epsilon$ -CL) et de modifier la surface des NCC par greffage de chaînes de PCL est présenté et le mécanisme réactionnel est également discuté.

Enfin, le chapitre 5 est dédié à la conclusion générale et aux perspectives.

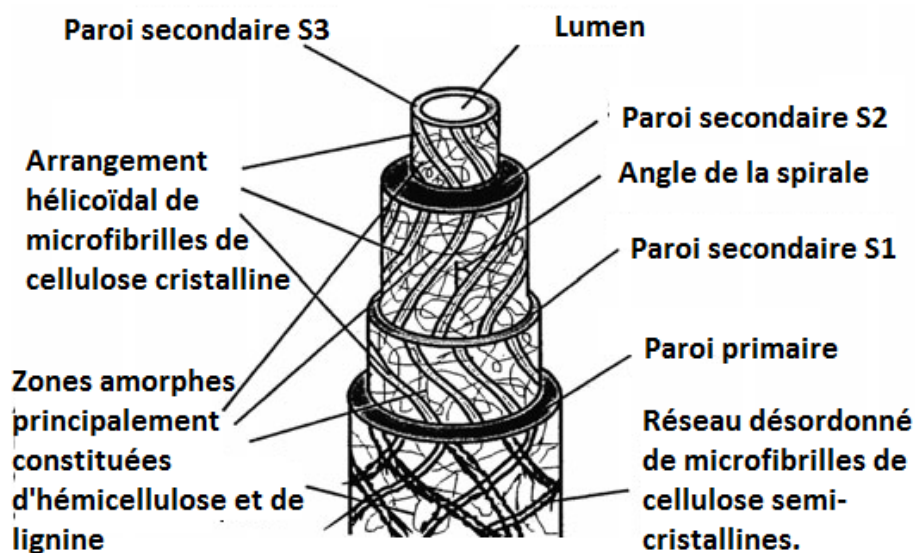
# Chapitre 1 : État de l'art

## 1 Les fibres végétales

Les fibres végétales, communément nommées fibres cellulosiques, sont connues et utilisées dans les composites depuis l'antiquité. En effet, dès la période de l'ancienne Égypte, l'Homme utilisait déjà de la paille dans l'argile fraîche, car il avait constaté le renforcement de ce matériau [37]. Depuis les années 1960 cependant, les fibres végétales sont passées de mode dans le textile et les composites avec l'apparition des fibres synthétiques telles que le nylon, la fibre de verre ou de carbone [38]. Néanmoins, au vu de l'impact occasionné par ces matières pétrosourcées sur l'environnement et afin de les remplacer, l'utilisation des fibres végétales comme renfort polymérique s'est largement développée ces dernières années. Les fibres végétales présentent en effet l'avantage d'être abondantes, abordables et biodégradables comparé aux fibres synthétiques [11]. Cependant, à cause de l'hétérogénéité dans les propriétés des fibres, seules quelques espèces sont exploitées pour le renforcement des matériaux polymériques.

### 1.1 Structure des fibres végétales

Afin de mieux comprendre la structure physique des fibres végétales et l'influence des différents composants les constituant, un schéma de la microstructure d'une fibre est présenté en Figure I.1.



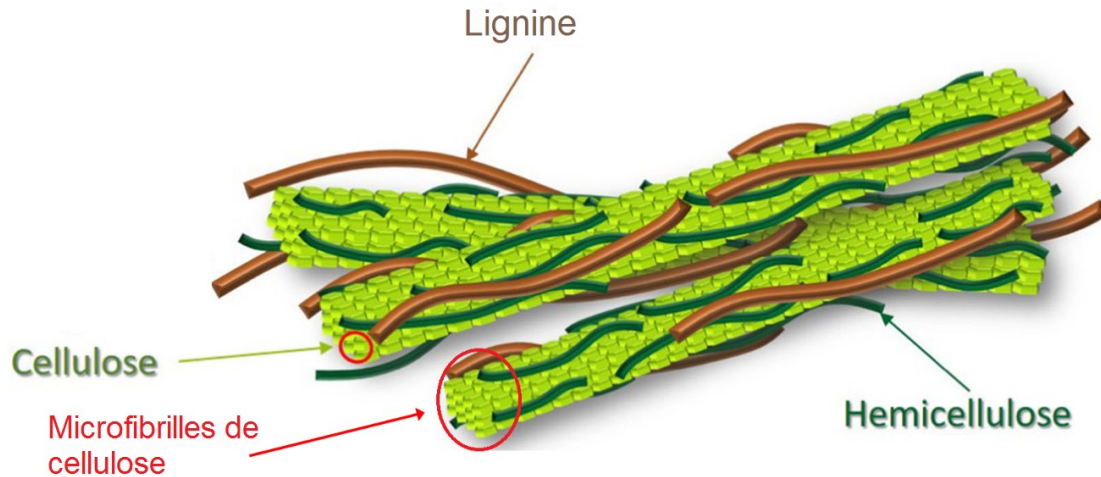
*Figure I.1 : Structure d'une fibre végétale [1].*

La fibre végétale peut être représentée schématiquement comme un tube, avec en son centre le lumen, un canal vide permettant le transfert de la sève et de l'eau, et de 4 parois cellulaires se superposant les unes sur les autres. La paroi primaire est généralement constituée de faisceaux de fibres cellulosiques peu ordonnées alors que les parois secondaires S3, S2 et S1 sont constituées de faisceaux semi-cristallins orientés de façon hélicoïdale [39], [40]. Ces faisceaux, communément appelés microfibrilles, assurent la tenue mécanique de la fibre. De plus, ces microfibrilles sont généralement immergées dans une matrice d'hémicellulose et de lignine à composition variable. La lignine est hydrophobe, prévient les attaques bactériennes et rigidifie suffisamment les microfibrilles de cellulose pour résister au vent et à la gravité [7]. L'hémicellulose, quant à elle, agit comme un liant entre les microfibrilles de cellulose et la lignine.

D'autres composés tels que les cires, les pectines ou encore les minéraux ont eux aussi une importance cruciale dans l'organisation des fibres végétales et peuvent aussi être retrouvés, en plus faible quantité dans leur structure.

#### 1.1.1 Les microfibrilles de cellulose

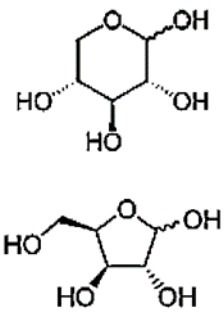
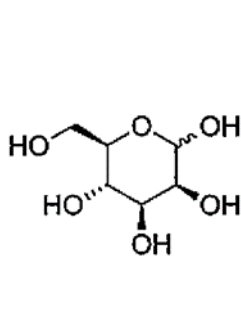
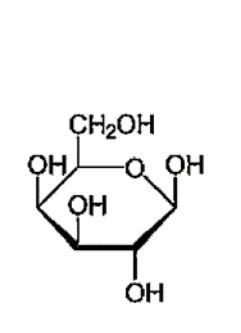
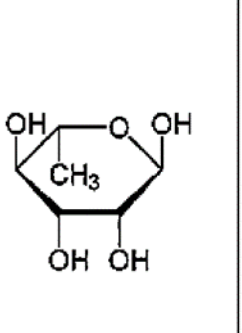
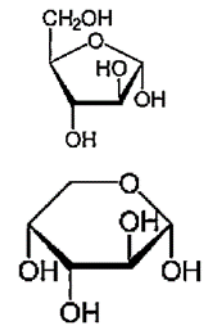
Dans les parois secondaires des fibres et principalement la paroi S2 (la plus influente due à sa grande épaisseur), la cellulose est présente sous forme de faisceaux de microfibrilles orientées en différentes structures hélicoïdales. Le taux de cellulose des fibres, le degré de polymérisation de la cellulose et l'angle des spirales de chaque paroi varient pour chaque plante et influent directement sur leurs propriétés mécaniques. Plus le taux de cellulose est élevé et l'angle des spirales faible, plus la résistance de la fibre est importante [8]. Les microfibrilles de cellulose sont constituées d'un enchaînement ordonné de phases amorphes et cristallines et sont dites semi-cristallines. Généralement pour les fibres comme le coton, le lin ou la ramie, le taux de cristallinité de la cellulose est élevé (environ 65-70 %) [6]. La Figure I.2 présente schématiquement l'organisation et la juxtaposition des différentes macromolécules au sein des parois végétales.



**Figure I.2 :** Schéma présentant l'arrangement structural de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entre-elles [2].

#### 1.1.2 L'hémicellulose

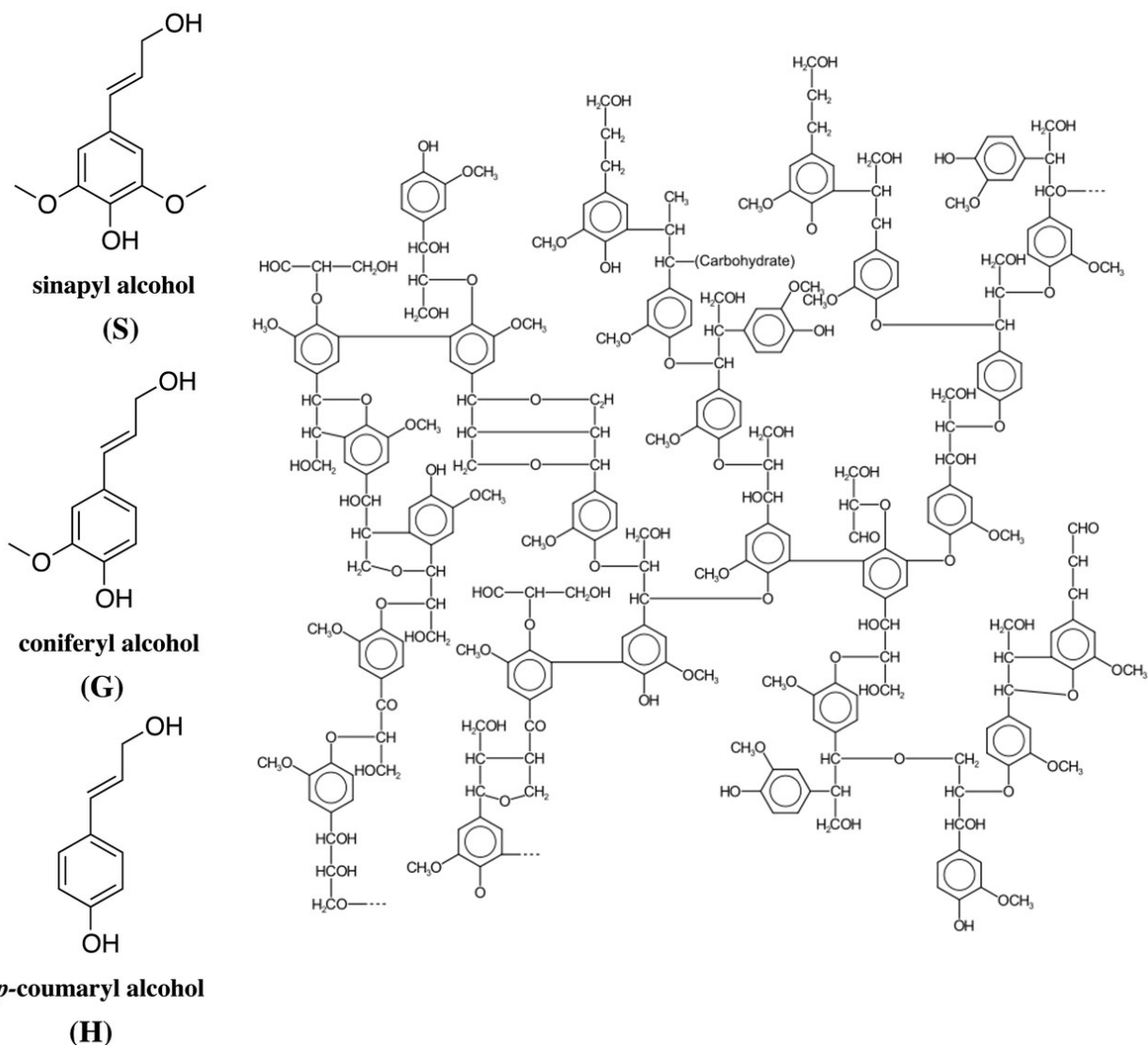
L'hémicellulose est un hétéropolysaccharide constitué de 13 unités monomériques répertoriées en deux familles, les furanoses (hétérocycles à 5 éléments), et les pyranoses (cycle à 6 éléments). La Figure I.3 montre les différents types de sucres présents dans la structure de l'hémicellulose. Cette diversité dans la composition chimique engendre la formation de nombreuses variétés d'hémicelluloses [41]. De plus, l'hémicellulose est un polymère amorphe, dû à de nombreuses ramifications et un degré de polymérisation généralement faible (de l'ordre de 200). L'hémicellulose possède de nombreux groupements hydroxyles accessibles, notamment grâce aux chaînes principales constituées de xyloglucanes, qui favorisent l'adhésion aux microfibrilles de cellulose.

				
a) xylose	b) mannose	c) galactose	d) rhamnose	e) arabinose

**Figure I.3 :** Les sucres monomériques pouvant être observés dans la composition de l'hémicellulose [3].

### 1.1.3 La lignine

La lignine, comme la cellulose et l'hémicellulose, est un polymère hydrocarboné. Cependant, à l'inverse de ces polymères glucidiques, la lignine est à la fois constituée de parties aromatiques et aliphatiques. Sa biosynthèse se fait par l'attaque de différentes enzymes sur son précurseur, la phénylalanine, un acide aminé. Trois unités monomériques peuvent être obtenues lors de l'attaque de la phénylalanine. Soit les unités H (hydroxyphényle), G (guaïacyle) et S (syringyle) correspondant respectivement à l'acide coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool synapylique [42]. Selon la nature et le conditionnement de chaque plante, ils peuvent être retrouvés en différentes proportions. Ces monomères réagissent ensuite entre eux par polymérisation radicalaire formant une multitude de possibilités structurales et empêchant de connaître avec exactitude la composition de la lignine pour chaque plante. La Figure I.4 présente le modèle proposé par Adler pour décrire la structure de la lignine ainsi que les monomères qui la constituent.



**Figure I.4 :** Composition chimique de la lignine selon le modèle d'Adler et des 3 monomères la constituant [4].

La lignine est un polymère peu réactif, hydrophobe et entièrement amorphe. Ses propriétés sont proches d'un matériau plastique. Jusqu'à tout récemment, la lignine était considérée comme un sous-produit indésirable dont il fallait se débarrasser ou en diminuer la teneur dans les plantes ou le bois [42]. Cependant avec le développement de nouvelles technologies, de nombreuses études actuelles portent sur son utilisation pour la formation de film anti-UV, comme antioxydant, comme renfort dans les matrices polymères ou bien encore pour l'encapsulation des fertilisants et herbicides utilisés dans l'agriculture [43]–[45].

#### 1.1.4 Les extractibles et non extractibles

Les composés extractibles et non extractibles dans les fibres végétales peuvent faire référence à tous les composés autres que la cellulose, la lignine et l'hémicellulose. Ces composés, à faible masse moléculaire sont généralement situés à la surface des fibres. Il existe trois catégories d'extractibles à savoir les terpènes, les résines et les phénols. Les composés inorganiques ou composés non extractibles quant à eux sont majoritairement constitués de matières minérales telles que la silice. Ces composés, malgré leur présence en faible quantité, permettent de prévenir la détérioration des fibres cellulosiques ainsi que l'attaque d'insectes [46].

Par souci de clarté, le terme « extractible » réfèrera, dans le cadre de cette thèse, à l'ensemble des composés extractibles et inorganiques présents dans les fibres végétales (i.e. pectines, cires, cendres, minéraux).

### 1.2 Les différents types de fibres végétales et leur composition chimique

Les fibres végétales sont généralement regroupées, selon leurs structures, en différentes catégories distinctes :

- **Les fibres libériennes** : *lin, chanvre, jute, ramie, kénaf*
- **Les fibres extraites des feuilles** : *fibres de sisal, de bananier, de palmier*
- **Les fibres extraites de poils séminaux des graines** : *coton*
- **Les fibres extraites des fruits** : *fibres de coco, kapok*
- **Les fibres extraites des herbacées** : *bagasse, bambou*
- **Les fibres provenant de la paille** : *riz, blé, orge*
- **Les fibres issues du bois**

Le tableau I.1 présente la composition chimique de différentes fibres. Il a ainsi été observé que les fibres issues des feuilles ou des plantes libériennes présentent généralement les taux de cellulose les plus importants. Ce sont généralement ces fibres qui sont employées dans la confection de matériaux composites [5]. En effet, les fibres issues de ces végétaux sont définies comme des fibres dures et possèdent usuellement des propriétés mécaniques supérieures aux autres fibres végétales. Cela peut être notamment expliqué par leur taux de cellulose élevé qui joue un rôle crucial sur la résistance mécanique des végétaux [16].

Néanmoins, la composition chimique des fibres étudiées peut dévier par rapport aux résultats rapportés dans la littérature. Cela s'explique en grande partie par la singularité de chaque plante,



liée à leur condition de croissance, ainsi qu'à une absence fréquente de spécification sur la section de la plante étudiée.

**Tableau I.1 : Composition et teneur ( en % massique) chimique de certains végétaux [16].**

Type	Espèce	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Pectine	Cires
<b>Herbacée</b>	Alfa	45.4	38.5	14.9	-	2
	Bagasse	37	21	22	10	-
	Bamboo	34.5	20.5	26	-	-
	Orties	86	10	-	-	4
	Phormium	67	30	11	-	-
<b>Graine</b>	Coton	89	4	0.75	6	0.6
<b>Fruit</b>	Coir	46	0.3	45	4	-
	Kapok	13.16	-	-	-	-
<b>Libérienne</b>	Lin	70.5	16.5	2.5	0.9	-
	Chanvre	81	20	4	0.9	0.8
	Isora	74	-	23	-	1.09
	Jute	67	16	9	0.2	0.5
	Kenaf	53.5	21	17	2	-
	Ramie	72	14	0.8	1.95	-
<b>Feuille</b>	Abaca	62.5	21	12	0.8	3
	Ananas	80.5	17.5	8.3	4	-
	Banane	62.5	12.5	7.5	4	-
	Curaua	73.6	5	7.5	-	-
	Henequen	60	28	8	-	0.5
	Piassava	28.6	25.8	45	-	-
	Sisal	60	11.5	8	1.2	-

Le tableau I.2 présente les propriétés intrinsèques de différentes fibres naturelles, minérales et synthétiques. Il est à noter que les fibres végétales présentent usuellement une résistance à la traction (Tensile Strength) inférieure aux fibres inorganiques. Cependant, grâce à leur faible masse volumique (Density) comparativement à la fibre de verre ou de carbone, les propriétés spécifiques

des fibres végétales sont comparables à celles des autres renforts synthétiques, laissant envisager leur utilisation dans de nombreux domaines tels que la construction, l'automobile ou l'aéronautique nécessitant souvent un compromis entre légèreté et rigidité [9].

**Tableau I.2 :** *Propriétés mécaniques de différentes fibres végétales, minérales et synthétiques* [17].

Fibre	Density (g cm <sup>-3</sup> )	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)
Flax	1.5	345–1,500	27.6	2.7–3.2
Hemp	1.47	690	70	1.6
Jute	1.3–1.49	393–800	13–26.5	1.16–1.5
Ramie	1.55	400–938	61.4–128	1.2–3.8
Sisal	1.45	468–700	9.4–22	3–7
Cotton	1.5–1.6	287–800	5.5–12.6	7–8
Silk <sup>a</sup>		600	10	20
Spider silk <sup>b</sup>		800–1,000	7.2–9.2	30–60
Basalt <sup>c</sup>	2.66	3,050	92.5	
Asbestos <sup>c</sup>		550–750	1.0–3.5	
E-glass	2.55	3,400	73	2.5
Kevlar	1.44	3,000	60	2.5–3.7
Carbon	1.78	3,400 <sup>d</sup> –4,800 <sup>e</sup>	240 <sup>e</sup> –425 <sup>d</sup>	1.4–1.8

### 1.3 Les sources cellulosiques

La cellulose, élément principal des végétaux, est le polymère biosourcé le plus abondant sur la planète avec une production annuelle de l'ordre de 10<sup>11</sup> tonnes produites par an [47]. Il est important de noter que, malgré le développement progressif de nouvelles technologies, les végétaux restent essentiels à notre survie que ce soit pour le renouvellement de l'oxygène, la construction d'habitats ou l'alimentation humaine et animale. Ainsi l'agriculture, qui peut se définir comme la domestication des végétaux, est l'une des activités les plus anciennes de notre civilisation. Cependant la culture intensive génère de nombreuses problématiques environnementales ne pouvant plus être négligées [48]. Outre l'utilisation abusive de fertilisants, polluant les eaux et les terres, ainsi que la production exclusive d'espèces ciblées mettant en péril la biodiversité, ces cultures de masse ne se focalisent que sur le rendement et exploitent seulement les parties essentielles ou lucratives des végétaux. Ainsi et malgré une utilisation de la cellulose en constante évolution, de nombreux déchets cellulosiques, principalement des sous-produits alimentaires, sont encore présents en trop grands nombres [49].

Les tiges de lin en sont un bon exemple et spécifiquement au Canada où la culture de lin est très répandue (principalement en Saskatchewan et au Manitoba). La production d'huile de lin est estimée entre 500 000 à 1 000 000 de tonnes annuelle alors que la production des fibres correspond à 250 000 tonnes/an [14]. Après la récolte des graines pour son huile, les tiges ne sont que peu valorisées et sont généralement brûlées par les fermiers ou laissées simplement dans les champs (Figure I.5).



**Figure I.5 :** *Tiges de lin soumises au rouissage après la culture de la graine.*

De plus en plus d'initiatives de recherche sont lancées afin de trouver des applications à ces ressources non valorisées. Différentes études ont ainsi déjà été faites sur une grande majorité de céréales, mais aussi d'autres espèces plus commune comme le riz, la carotte, la tomate ou encore la pomme de terre [50]–[53]. Le cycle de vie des matériaux doit cependant être pris en compte afin de valoriser efficacement les déchets et d'en optimiser les coûts en énergie [54].

À l'échelle locale, l'asclépiade est un bon exemple de plante pouvant être valorisée. En effet l'asclépiade (*Asclepias syriaca*) est une plante très présente en Amérique du Nord, et principalement au Québec. Cette plante qui, jusqu'à tout récemment, était considérée comme une mauvaise herbe, a obtenu un regain d'intérêt pour son impact positif sur l'environnement avec la sauvegarde du papillon monarque, espèce en voie de disparition. De plus, les fibres creuses présentent dans les gousses, connue sous le nom de soie d'Amérique (Figure I.6) ont des propriétés très intéressantes, amenant l'industrie à se pencher sur sa production [30], [55]. Elles sont peu

denses, ont un caractère hydrophobe et sont isolantes thermiquement ce qui permet de les utiliser directement pour différentes applications comme le textile ou encore comme matériau oléophile [16-18].

Cependant, peu d'études ont été faites sur les tiges d'asclépiade. En effet, le terme « milkweed » (plante à lait en français) étant communément utilisé pour désigner les plantes produisant du latex, de nombreuses études faites sur la « milkweed » ne font pas référence à l'*Asclepias syriaca* d'Amérique du Nord [56], [57]. Enfin, ces fleurs étant invasives et jusqu'ici encore peu exploitées, la valorisation de cette espèce peut répondre aux besoins d'un nouveau secteur économique tout en leur donnant un second souffle.



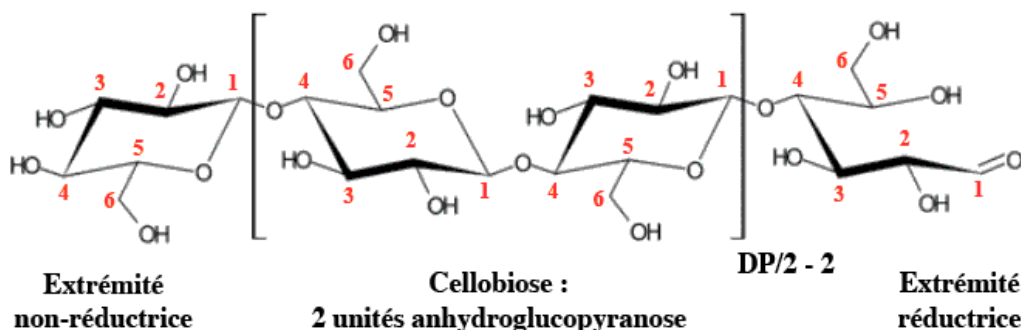
**Figure I.6 :** *Variété d'asclépias syriaca présente au Québec. Les gousses referment les fibres blanches creuses appelées soie d'Amérique.*

## 2 La cellulose

En 1838, Anselme Payen étudia la structure des végétaux et isola une unité répétitive,  $C_6H_{10}O_5$ , commune aux différentes sources de fibres végétales, telles que le coton ou le bois, qu'il nommera cellulose [2]. C'est en 1932 seulement que sa structure moléculaire a pu être décrite par Freudenberg et al. [5], qui constatèrent que la cellulose est un homopolymère constitué d'unités de glucoses, monomère de composition  $C_6H_{10}O_5$ .

## 2.1 Structure moléculaire de la cellulose

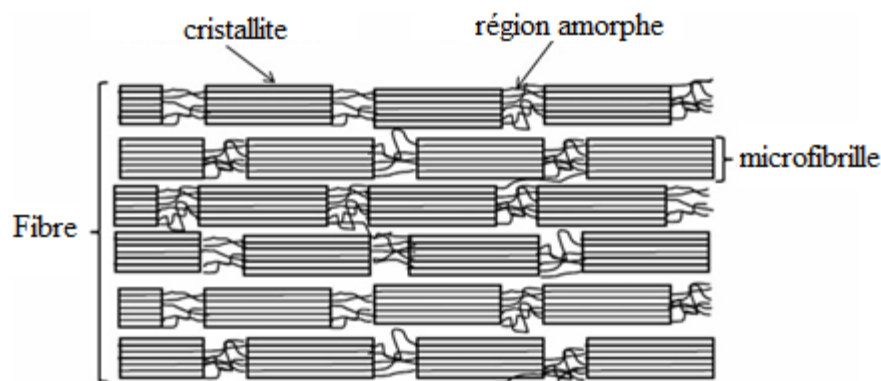
Au niveau structural, la cellulose est un polymère semi-cristallin dont l'unité de répétition est le cellobiose, lui-même constitué de 2 monomères de D-anhydroglucopyranose liés entre eux par des liaisons  $\beta$ -1-4 glycosidiques favorisant une structure plane (Figure I.7). Chaque monomère de D-anhydroglucopyranose est constitué de deux alcools secondaires et d'un alcool primaire. Généralement, les cycles D-anhydroglucopyranoses adoptent une conformation chaise, plus stable thermodynamiquement, dans laquelle les groupements hydroxyles sont en position équatoriale alors que les atomes d'hydrogène sont en position axiale permettant la formation d'un réseau de liaisons hydrogène dense entre les microfibrilles de cellulose [58]. Du fait de cette conformation, la cellulose est considérée comme amphiphile avec un caractère hydrophile apporté dans la direction équatoriale par les alcools, et hydrophobe dans la direction axiale [59]. Malgré de nombreuses hétérogénéités dans la structure des fibres et une forte dépendance liée à leur source, le degré de polymérisation de la cellulose est relativement élevé (10 000 pour le bois, 8000 pour la ramie, 15 000 pour le coton, 44 000 pour la Valonia) [60].



*Figure I.7 : Structure moléculaire de la cellulose [5].*

### 2.1.1 Arrangement supramoléculaire

La cellulose présente une succession de phases ordonnées et d'autres, moins bien structurées. La Figure I.8 expose le schéma de la microstructure de microfibrilles de cellulose.

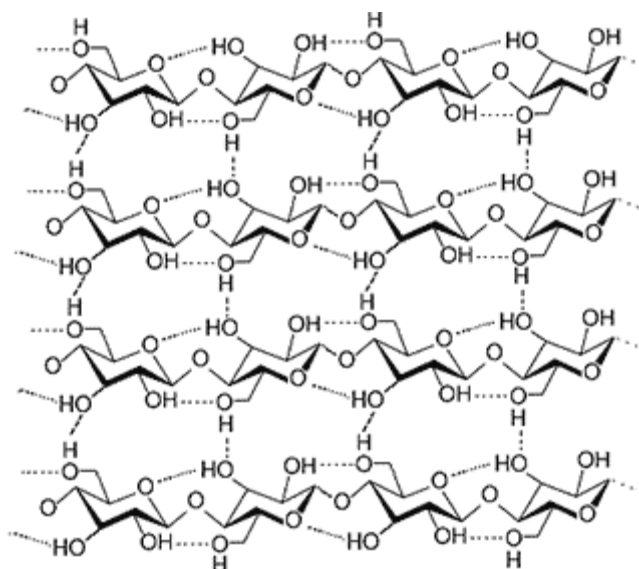


**Figure I.8 :** Schéma représentant l'organisation cristalline — amorphe dans les fibres végétales [6].

Dans les parois primaires et secondaires, les chaînes cellulose ont tendance à s'auto-organiser les unes en fonction des autres afin de former un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène intra et inter moléculaire à l'origine des cristallites. Ce réseau dense de liaisons hydrogène permet la cohésion des chaînes cellulose et le maintien de la structure des végétaux grâce aux liaisons hydrogène de faibles énergies (25 kJ/mol vs 460 kJ/mol pour la liaison covalente O-H) [61].

Toutefois, de par la présence de cristallites dans sa structure, la cellulose est un polymère insoluble dans une majorité de solvants incluant l'eau. Cela est en grande partie expliqué par la position préférentielle des groupements OH en position équatoriale formant le réseau de liaisons hydrogène, ainsi que par la présence d'un caractère hydrophobe, dans la direction axiale, qui favorise l'empilement des chaînes cellulose [59]. Néanmoins dans les régions amorphes moins structurées, ces effets sont moindres et de nombreux groupements hydroxyles sont, pour la majorité, encore accessibles favorisant l'absorption d'humidité et le gonflement des fibres cellulose. Ainsi, plus le taux de cristallinité des fibres est faible, plus les fibres cellulose ont tendance à gonfler, absorber l'humidité et à terme se dégrader. Ce phénomène d'hygroscopicité doit à tout prix être évité dans les composites car cela a tendance à diminuer les propriétés à l'interface fibres/matrices dans les composites [62], [63]. L'utilisation de nanocristaux de cellulose, composés seulement des parties cristallines de la cellulose, est un bon moyen de pallier cette limitation. La Figure I.9 présente un schéma des liaisons hydrogène dans les régions cristallines de la cellulose.





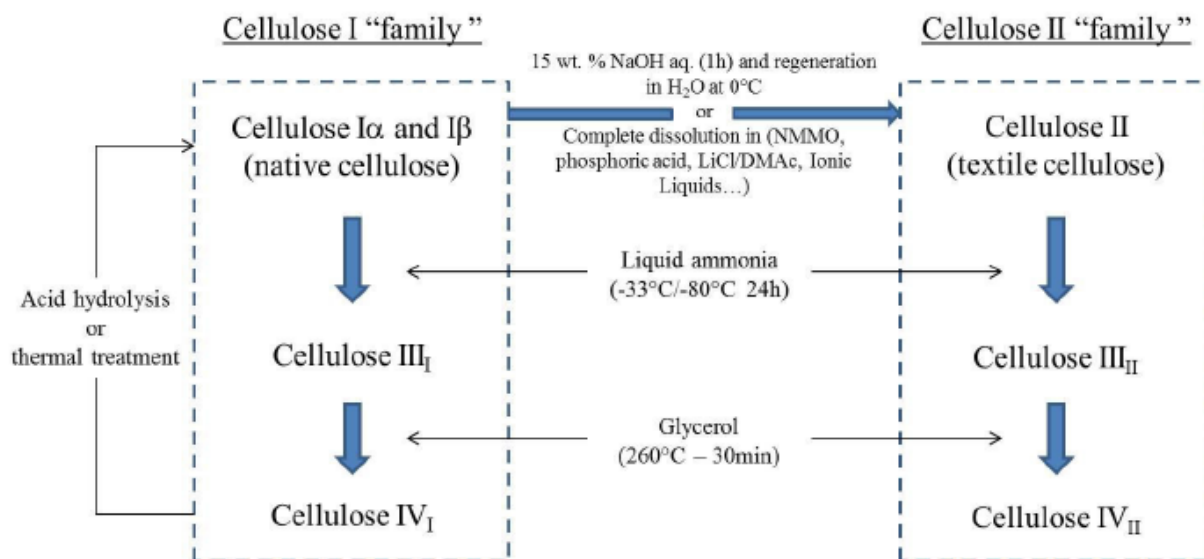
**Figure I.9 :** Réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires pour la structure cristalline Iα de la cellulose [7].

### 2.1.1 Réactivité de la cellulose

Au niveau de sa réactivité, elle est étroitement liée à celle des groupements hydroxyles la constituant. Il a été montré que dans les phases cristallines, le groupement OH (2) (voir Figure I.7) était celui qui intervenait le plus dans la réactivité de la cellulose alors que le groupement OH (3) est quasi indisponible de par sa contribution pour les liaisons hydrogène intramoléculaires [64]. L'alcool situé sur le C6 étant un alcool primaire, sa réactivité est plus faible comparée au OH (2), mais reste toutefois supérieure à celle du OH (3), peu accessible. Dans les phases amorphes, cette fois, il a été montré que la réactivité de l'ensemble des groupements OH était similaire. Cela est principalement dû aux faibles nombres d'interactions hydrogène dans les régions amorphes de la cellulose [65]. De façon générale, la réactivité des groupements hydroxyles dans les phases cristallines est liée à la structure du réseau de liaisons hydrogène. Plus les distances intermoléculaires entre les chaînes cellulosiques sont faibles plus les forces de cohésion sont grandes diminuant ainsi la réactivité des fonctions hydroxyles.

### 2.1.2 Structures cristallines

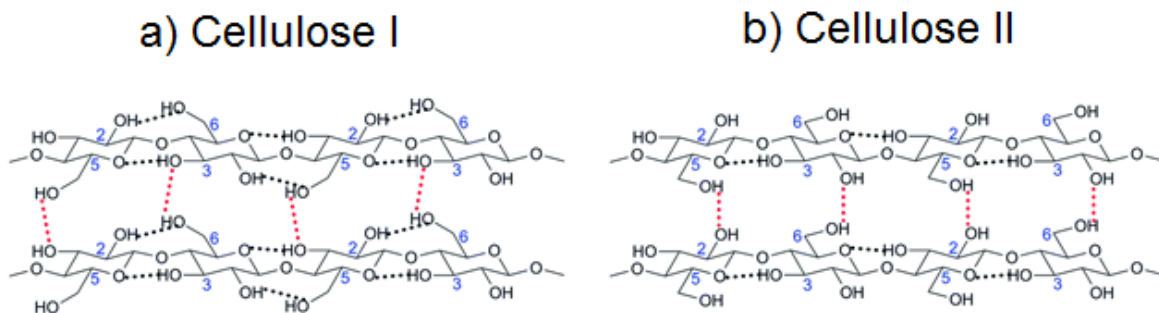
Il existe plusieurs allomorphes de la cellulose pouvant être obtenus selon des traitements spécifiques et possédant des réseaux de liaisons hydrogène différents. La Figure I.10 présente les différents allomorphes de la cellulose ainsi que les traitements pour les obtenir.



**Figure I.10** : Les différentes structures cristallines de la cellulose ainsi que leurs méthodes d'obtention [8].

Dans les parois végétales, une grande majorité des fibres cellulosiques se présente sous forme de cellulose native. Ces fibres orientées parallèlement adoptent une structure communément appelée de type-I qui est elle-même constituée de deux allomorphes I $\alpha$  et I $\beta$  en différents ratios selon l'espèce étudiée [66]. La cellulose II se réfère, quant à elle, à la cellulose traitée par mercerisation (traitement alcalin) ou par régénération. Il a été démontré que cette forme adopte un arrangement des chaînes antiparallèles et est la conformation la plus stable, le transfert de la cellulose I vers la cellulose II étant irréversible [67], [68]. La Figure I.11 présente la différence entre le réseau de liaisons hydrogène de la cellulose de type-I et de type-II. D'autres allomorphes de la cellulose peuvent aussi être obtenus par différents traitements comme la cellulose III<sub>1</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub> et IV<sub>2</sub>, mais ne présente que peu d'intérêts à cause de la sévérité des conditions employées.

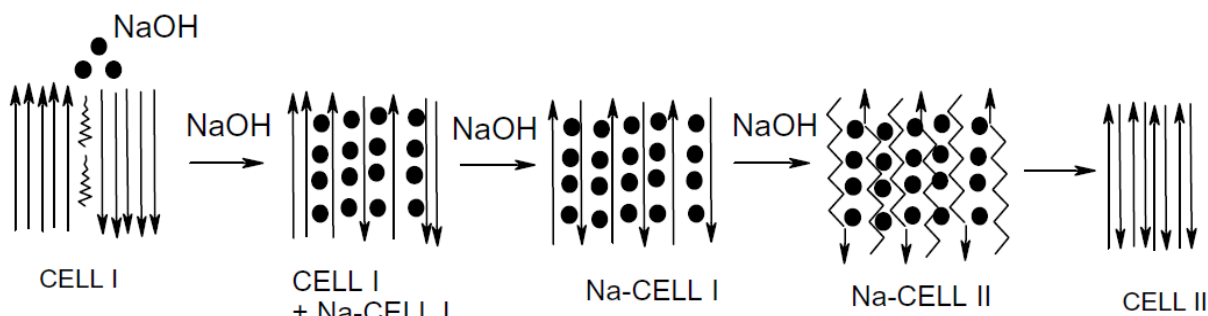




**Figure I.11 : Schéma du réseau de liaisons hydrogène pour  
a) la cellulose-I et b) la cellulose-II [9].**

### 2.1.3 Le procédé de mercerisation

Comme mentionné précédemment, la cellulose II peut être obtenue à partir de la cellulose native par un procédé de mercerisation ou de régénération. Le procédé de mercerisation, qui est le plus couramment utilisé, a été mis au point pour la première fois par John Mercer [69]. Ce procédé consiste simplement à immerger les fibres de cellulose native dans une solution concentrée de NaOH (10-15 wt%) [68]. De nombreuses études portant sur la compréhension de ce mécanisme de transformation, ont montré que le changement de structure cristalline se fait par gonflement de fibres [70], [71]. Brièvement, le réseau dense de liaisons hydrogène dans la cellulose native (chaînes parallèles) est brisé par l'intercalation de cations  $\text{Na}^+$  dans la structure amenant à la formation d'intermédiaires Na-cellulose. Les chaînes de cellulose étant séparées plus grandement les unes des autres, des chaînes orientées de façon antiparallèle s'intercalent progressivement afin de former la structure cristalline de type-II. Un schéma représentatif de ce mécanisme est présenté à la Figure I.12. Le traitement par mercerisation permet aussi de solubiliser l'hémicellulose présente dans les fibres, ce qui rend ce traitement d'autant plus intéressant pour obtenir la cellulose mercerisée.



**Figure I.12 : Schéma du mécanisme de mercerisation [10].**

## 2.2 Extraction de la cellulose

L'inconvénient majeur des fibres végétales vient de la complexité de leur structure et du nombre de composés chimiques les constituant. En effet, excepté pour le coton qui possède des fibres cellulosiques quasi pures, l'obtention de cellulose pure à partir des autres fibres végétales nécessite plusieurs traitements. En plus de la lignine et de l'hémicellulose qui influencent grandement les propriétés des fibres, les extractibles peuvent aussi influencer leur réactivité. L'extraction de ces composés est ainsi une étape essentielle pour l'obtention de cellulose pure et peut être réalisée à l'aide de nombreux traitements. Toutefois ces traitements peuvent dégrader les fibrilles de cellulose et influencer sur leurs qualités finales.

### 2.2.1 Prétraitement

Pour les fibres végétales autres que le bois, le rouissage est un prétraitement généralement employé qui permet de séparer sommairement les microfibrilles de cellulose des pectines et de la matrice ligneuse tout en contrôlant la dégradation de la plante [72]. Elle consiste généralement en une exposition prolongée des tiges à l'environnement (micro-organismes, UV, eau, oxygène) permettant la dégradation progressive des composés les moins ordonnés telles que la lignine et l'hémicellulose. Le rouissage peut être suivi par un décortiquage mécanique (carding) améliorant la séparation des composés.

Le prétraitement par explosion de vapeur a, quant à lui, été développé en 1924 par Mason afin de confectionner des panneaux d'aggloméré [73]. Il est constitué d'un générateur de vapeur et d'un réacteur qui est généralement soumis à une forte dépressurisation. Lors de la dépressurisation, les fibres se décortiquent et sont éjectées du réacteur pour ensuite être récupérées dans le réservoir. Cette méthode est très appréciée pour son faible impact environnemental. En effet, le fluide utilisé peut être seulement constitué de vapeur d'eau ou de CO<sub>2</sub> supercritique réutilisable.

Des traitements enzymatiques, physiques, chimiques peuvent ensuite être utilisés afin d'extraire la cellulose brute. Pour des applications utilisant les fibres végétales, certaines procédures chimiques, s'apparentant à des prétraitements, se basent sur des méthodes en une étape afin d'enlever l'essentiel des impuretés présentes dans les fibres végétales. L'utilisation de traitement à l'acétone ou encore de traitement alcalin à faible concentration ont été examinés et permettent, en plus

d'extraire les impuretés, d'améliorer les propriétés mécaniques des fibrilles de cellulose dans les composites par la diminution de leurs diamètres ou la modification de leur rugosité de surface [39].

### 2.2.2 Traitements utilisés

Généralement, trois grandes techniques ressortent pour l'extraction de la cellulose à partir des fibres brutes ou des fibres rouies :

- Les traitements mécaniques sont souvent des techniques simples qui permettent de déstructurer le réseau de fibres afin de les isoler. Ces techniques se font généralement par homogénéisation à haute pression, par cisaillement ou cryobroyage [74]. Ces traitements dégradent cependant les fibres et peuvent avoir un impact sur leurs propriétés intrinsèques. De plus ils ne permettent pas l'élimination totale des autres composés.
- Le traitement enzymatique est généralement utilisé après décortilage des fibres par explosion à la vapeur. Après récupération dans le réservoir, un cocktail d'enzymes (ligninase, cellulase, *etc.*) est utilisé, permettant la dégradation des composés lignocellulosiques. Cette méthode doit cependant encore être optimisée pour en améliorer le rendement, mais des résultats très prometteurs montrent que l'hydrolyse de la lignine et de l'hémicellulose se fait de manière efficace améliorant la fraction de cellulose pouvant être récupérée [73].
- Enfin les traitements chimiques sont les techniques les plus traditionnellement utilisées, l'objectif étant de solubiliser tous les composés autres que la cellulose afin de les extraire [33], [50], [75], [76]. Différents protocoles ont été étudiés dans la littérature avec des efficacités variées. Entre autres, l'utilisation de peroxydes pour enlever l'essentiel des composés autres que la cellulose [77]. Cependant la réactivité et l'accessibilité des composés présents dans les fibres étant différentes, de nombreuses impuretés sont encore présentes avec ce procédé. Ainsi, une majorité de chercheurs ont opté pour des traitements successifs afin d'obtenir la cellulose pure et permettre l'extraction spécifique des composés selon leur accessibilité. Les extractibles, généralement situés à la surface des fibres, sont communément extraits par Soxhlet à l'aide d'un mélange toluène/éthanol [50]. Par la suite, une solution de chlorite de sodium est fréquemment utilisée pour blanchir les fibres et

solubiliser la lignine en rompant les liaisons la liant aux autres composés hydrocarbonés [78]. Enfin le traitement alcalin (mercerisation) est généralement utilisé pour solubiliser les hémicelluloses. Tel que mentionné précédemment, ce traitement peut également, si la solution est suffisamment concentrée (10-15 wt%), permettre le changement de structure cristalline au sein des cristallites et obtenir de la cellulose II ; connue pour être thermodynamiquement plus stable que la cellulose native.

## 2.3 La nanocellulose

La cellulose semi-cristalline pure, communément appelée pulpe de cellulose, peut alors être traitée pour obtenir de la cellulose nanométrique. La nomenclature utilisée pour la cellulose nanocristalline reste cependant vague sur les termes employés [18]. De plus, dépendamment de la technique utilisée et de la dureté du traitement employé, différentes morphologies peuvent être obtenues. Des particules sous forme de sphères (nanosphères de cellulose : NSC), de bâtonnets (whiskers ou nanocristaux de cellulose : NCC) ou de filaments (nanofibrilles de cellulose : NFC) ont ainsi déjà été observées. Un récapitulatif des différentes techniques pouvant être utilisées est présenté par la suite.

### 2.3.1 Obtention

#### 2.3.1.1 *Traitement mécanique*

Les traitements mécaniques utilisés pour obtenir les NCC ou les NFC découlent des traitements utilisés pour faire l'extraction de la cellulose, mais dans des conditions extrêmes. Ainsi en 1983, Turbak et al. utilisèrent une technique de cisaillement mécanique à haute pression afin d'isoler des microfibrilles [79]. D'autres études basées sur le cisaillement ont montré l'isolation de NFC avec des diamètres compris entre 20 et 100 nm et des longueurs allant jusqu'à quelques microns [80], [81]. Cependant, le problème de ces méthodes est que les forces de cisaillements appliquées peuvent affecter la structure des NFC obtenues et donc leur potentiel renforçant pour leur utilisation dans les composites [82].

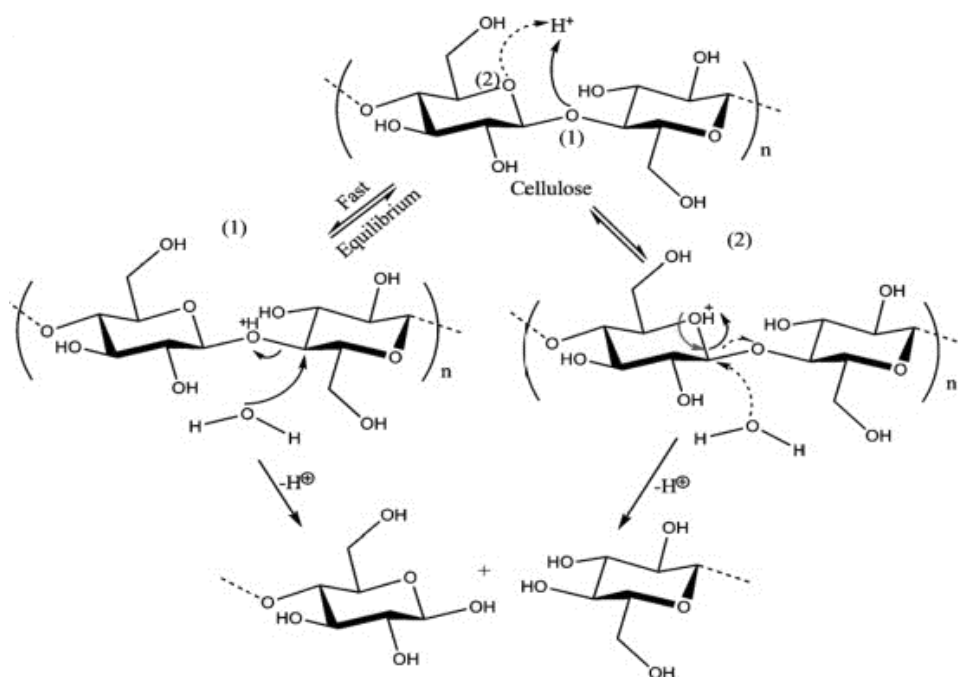
L'autre technique thermomécanique employée est le cryobroyage. Dans ce cas-ci, la pulpe de cellulose est gelée par un flux d'azote liquide puis broyée afin d'obtenir des nanocristaux de cellulose avec un diamètre de l'ordre de 30-40 nm et une longueur de plusieurs centaines de nanomètres [83]. Ce sont les cristaux de glace formés à l'intérieur même de la structure, qui, lors du broyage, permettront la déstructuration des fibrilles et l'obtention de NCC [84].

### 2.3.1.2 *Traitement enzymatique*

L'hydrolyse enzymatique est une alternative de plus en plus étudiée notamment pour son faible impact environnemental. Cependant, ce procédé est principalement axé sur la production de bioéthanol [85], [86]. Dans ce cas, un cocktail d'enzymes bien défini est utilisé pour dégrader les fibrilles jusqu'à obtenir des oligomères amenant à l'obtention de glucose. Certaines études ont montré néanmoins le potentiel de l'endoglucanase afin d'obtenir des microfibrilles et des nanofibrilles de cellulose [87], [88]. Des NFC ont aussi été obtenus par hydrolyse enzymatique sur de la cellulose bactérienne [89]. Ces procédés doivent cependant être encore optimisés notamment pour inhiber l'activité des enzymes après un temps donné pour éviter la conversion totale en glucose.

### 2.3.1.3 *Traitement chimique*

L'hydrolyse acide est le procédé chimique le plus connu afin d'obtenir et isoler les NCC. Dans ce cas, les protons fournis par l'acide sont diffusés à l'intérieur des fibres et réagissent préférentiellement avec les parties désordonnées des fibrilles de cellulose, plus accessibles afin de détruire les liaisons glycosidiques. Les zones cristallines quant à elles sont plus résistantes et leur dégradation est retardée permettant l'isolation de NCC constitués seulement des parties cristallines. La Figure I.13 présente le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide. L'acide scinde les chaînes cellulosiques au niveau de la liaison glycosidique diminuant au fur et à mesure le degré de polymérisation de la cellulose jusqu'à l'obtention de NCC [90], [91].



**Figure I.13 :** Mécanisme de l'hydrolyse acide de la cellulose [1].

Les paramètres de l'hydrolyse acide ainsi que la source de cellulose ont un lien direct avec les propriétés des NCC. Ainsi la nature de l'acide, sa concentration, la température du mélange ou encore la durée de la réaction sont tous des paramètres influençant la morphologie des nanocristaux, leur rendement, mais aussi leur dispersion en solution. De plus, certaines études ont démontré que plus la température et le temps de réaction sont longs, plus les particules seront de petites tailles et le rendement sera faible [92]. La nature de l'acide est aussi importante : l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) est généralement l'acide le plus utilisé, car il présente les meilleures propriétés afin de disperser les nanocristaux formés en solution aqueuse [32], [50]. En effet, l'adsorption de groupements sulfates (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) à la surface des NCC permet d'avoir des interactions suffisamment importantes avec l'eau pour garder les NCC dispersés en solution aqueuse [93]. De plus, il a été montré que les NCC formés à l'aide de l'acide sulfurique présentent une meilleure stabilité thermique par rapport aux NCC formés à l'aide de l'acide chlorhydrique [94].

Le tableau I.3 montre des exemples de NCC et de NFC obtenus pour différentes sources de cellulose ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour identifier leurs morphologies.

**Tableau I.3 :** Dimensions des NFC et NCC obtenus par différents procédés et pour différentes sources de cellulose [18].

source	$L$ (nm)	$w$ (nm)	technique
bacterial	100–1000	10–50	TEM
	100–1000	5–10 $\times$ 30–50	TEM
cotton	100–150	5–10	TEM
	70–170	$\sim 7$	TEM
	200–300	8	TEM
	255	15	DDL
	150–210	5–11	AFM
cotton linter	100–200	10–20	SEM-FEG
	25–320	6–70	TEM
	300–500	15–30	AFM
MCC	35–265	3–48	TEM
	250–270	23	TEM
	$\sim 500$	10	AFM
ramie	150–250	6–8	TEM
	50–150	5–10	TEM
sisal	100–500	3–5	TEM
	150–280	3.5–6.5	TEM
tunicate		8.8 $\times$ 18.2	SANS
	1160	16	DDL
	500–1000	10	TEM
	1000–3000	15–30	TEM
	100–1000	15	TEM
	1073	28	TEM
Valonia	>1000	10–20	TEM
soft wood	100–200	3–4	TEM
	100–150	4–5	AFM
hard wood	140–150	4–5	AFM

### 3 Les matériaux composites

#### 3.1 Présentation des composites

Les composites peuvent être définis comme la combinaison de deux matériaux non miscibles ou plus dont l'association permet d'obtenir un matériau avec de meilleures propriétés que celles des composants pris séparément. Généralement les composites sont composés d'une phase continue, la matrice (organique, métallique, céramique) et de renforts dispersés. Le développement des matériaux composites a permis de contribuer à la formation de nombreux matériaux innovants dans diverses applications. Ces matériaux, généralement facile à mettre en œuvre et peu coûteux, présentent habituellement une bonne légèreté ainsi qu'une résistance à la fatigue et aux produits chimiques supérieurs aux matériaux traditionnels [95]. Communément, les composites se répartissent en deux catégories : les composites à grande diffusion et les composites hautes

performances. Comme leur nom l'indique, les composites à grande diffusion correspondent aux matériaux les plus couramment utilisés et soumis à peu de sollicitations mécaniques. Ces matériaux sont produits à faible coût et nécessitent des procédés simples de fabrication. Les composites hautes performances répondent quant à eux à des demandes plus spécifiques, comme pour le secteur de l'aéronautique ou de l'aérospatial [96]. Des additifs peuvent aussi être rajoutés au matériau afin d'avoir certaines propriétés spécifiques [97].

### 3.2 Les renforts

Dans un matériau composite, les renforts, généralement des éléments rigides et fragiles, constituent l'ossature du matériau et en assurent l'essentiel des propriétés mécaniques. Ces éléments se présentent communément sous forme de fibres, longues ou courtes, ou de particules. Pour les fibres, celles-ci peuvent être disposées individuellement dans le matériau ou tressées afin d'en former un tissu.

Au niveau des renforts les plus utilisés, les fibres de verre constituent l'essentiel du marché des renforts (95 % environ) [11]. Ces fibres, peu chères et à composition variable, sont utilisées pour une grande majorité de composites à grande diffusion. Les fibres de carbone ou d'aramides sont, quant à elles, plus coûteuses, mais sont très performantes au niveau des propriétés mécaniques ce qui permet de les utiliser dans des applications plus spécifiques (aéronautique, gilet pare-balles, *etc.*). Actuellement, de plus en plus d'études portent sur l'utilisation de renfort végétal, telles que les fibres de lin ou de chanvre, afin d'augmenter la proportion en matière renouvelable dans les matériaux [98]. Cependant, du fait de leur grande détérioration, de leurs faibles propriétés mécaniques et de leur hétérogénéité comparativement aux renforts traditionnels comme la fibre de verre ou de carbone, l'usage des fibres naturelles est encore limité industriellement [11]. Des particules pouvant se référer à des additifs peuvent aussi être utilisées dans les composites afin de renforcer le matériau et/ou en apporter des propriétés spécifiques (antioxydants, propriétés barrières, anti-UV, *etc.*). Parmi eux, le noir de carbone ou la silice sont largement utilisés à grande échelle dans les composites.

### 3.3 La matrice polymère

La matrice joue le rôle de liant entre les renforts et permet la cohésion du matériau. C'est la matrice qui permet le transfert des contraintes extérieures jusqu'aux renforts, en plus de les protéger chimiquement des attaques extérieures. Ainsi, les inconvénients de chaque constituant sont palliés



par les propriétés de l'autre. Dans les composites à matrices organiques (polymériques), les résines polymères thermodurcissables et thermoplastiques sont les plus couramment utilisées.

### 3.3.1 Les résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables (thermodurs) se présentent initialement à l'état liquide (fluide plus ou moins visqueux). Ce n'est que lors de l'ajout d'un durcisseur que la polymérisation est initiée conduisant à la gélification et la solidification du matériau. Au niveau structural, les thermodurs se caractérisent par la formation de nombreux points de réticulations (liaisons covalentes) entre les différentes chaînes de polymères amenant à la formation d'un réseau 3D rigide. L'utilisation de ces matrices est très présente dans les domaines où les thermoplastiques ne sont pas viables. Ainsi les matrices phénoliques, pour leurs propriétés de résistance au feu, ou encore les polyesters insaturés renforcés de fibres de verre sont largement utilisés dans les applications structurales [99]. Cependant, l'inconvénient majeur des thermodurcissables est qu'ils ne sont pas recyclables en raison de leur taux élevé de réticulations limitant leur emploi à la fin de leur cycle de vie [100].

### 3.3.2 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se présentent initialement sous forme de granules et sont généralement mis en forme par des procédés de chauffage/refroidissement. Au niveau structural, les thermoplastiques sont constitués de longues chaînes moléculaires, linéaires ou ramifiées, qui interagissent entre elles seulement par la formation d'interactions faibles pour maintenir la structure et la forme du polymère [101]. Ce sont généralement de mauvais candidats pour des applications à de hautes températures. À partir d'un seuil de température, unique à chaque thermoplastique et connu comme la transition vitreuse ( $T_g$ ), ces matériaux affichent un comportement caoutchoutique puis se ramollissent ce qui leur fait perdre toute tenue mécanique mais leur permet d'être recyclables; rendant ces matériaux plus écoresponsables que les thermodurcissables [102]. Cependant de nombreux thermoplastiques pétrosourcés, encore largement utilisés quotidiennement, ne sont pas biodégradables et restent peu recyclés principalement pour des raisons économiques. Parmi eux on peut notamment citer les polyéthylènes (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS) ou encore le polypropylène (PP) [103].

### 3.3.3 Les biopolymères et les polymères biodégradables

En raison de la persistance des thermoplastiques dans l'environnement, de leur toxicité potentielle ainsi que de l'amenuisement des ressources pétrolières, le développement et la synthèse de

polymères biodégradables se sont largement accentués ces dernières années. Ainsi depuis les années 1990, de nombreux polymères biosourcés ou adhésifs synthétisés à partir du maïs ou du soja ont fait leur apparition. C'est le cas de l'acide polylactique (PLA) ou encore de certains dérivés de polyuréthane [11]. Cependant, même si de plus en plus d'études portent sur l'utilisation de biopolymères dans les composites à grande diffusion, leur production à l'échelle industrielle reste le plus grand inconvénient à pallier [104]. Excepté le PLA, la majorité des biopolymères tels que les polyhydroxyalkanoates (PHAs) sont encore peu produits [11].

Afin de diminuer de manière significative l'utilisation de plastique non recyclable sur le moyen terme, de nombreuses études se sont penchées sur l'utilisation de polymères biosourcés tels que les PLA ou PHAs, pétrosourcés mais biodégradable comme le polycaprolactone (PCL) ou encore les polyesters aliphatiques. La Figure I.14 présente un aperçu des polymères biodégradables présentant un intérêt économique à la commercialisation.

Chemical Structures	Examples
$\left[ \text{O}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]_n$ <p>Poly(<math>\alpha</math>-hydroxy acid)</p>	<p>R = H, Poly(glycolic acid), PGA  R = CH<sub>3</sub>, Poly(lactic acid), PLA</p>
$\left[ \text{O}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]_n$ <p>Poly(<math>\beta</math>-hydroxy acid)</p>	<p>R = CH<sub>3</sub>, Poly(<math>\beta</math>-hydroxybutyrate), PHB  R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Poly(<math>\beta</math>-hydroxybutyrate-co-valerate), PHBV copolymer</p>
	$\left[ \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O} \right]_n \left[ \overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O} \right]_m$ <p>(Hydroxybutyrate, HB) (Hydroxyvalerate, HV)  PHBV copolymer containing HB and HV units</p>
$\left[ \text{O}-(\text{CH}_2)_x-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]_n$ <p>Poly(<math>\omega</math>-hydroxyalkanoate)</p>	<p>x = 5, Poly(<math>\epsilon</math>-caprolactone), PCL</p>
$\left[ \text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_y-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]_n$ <p>Poly(alkylene dicarboxylate)</p>	<p>x = 4, y = 2; Poly(butylene succinate), PBS  x = 4, y = 2,4, Poly(butylene succinate-co-butylene adipate), PBSA</p>
$\left[ \text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right] \left[ \text{O}-(\text{CH}_2)_4 \right] \left[ \text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]$ <p>Aliphatic-aromatic polyester</p>	

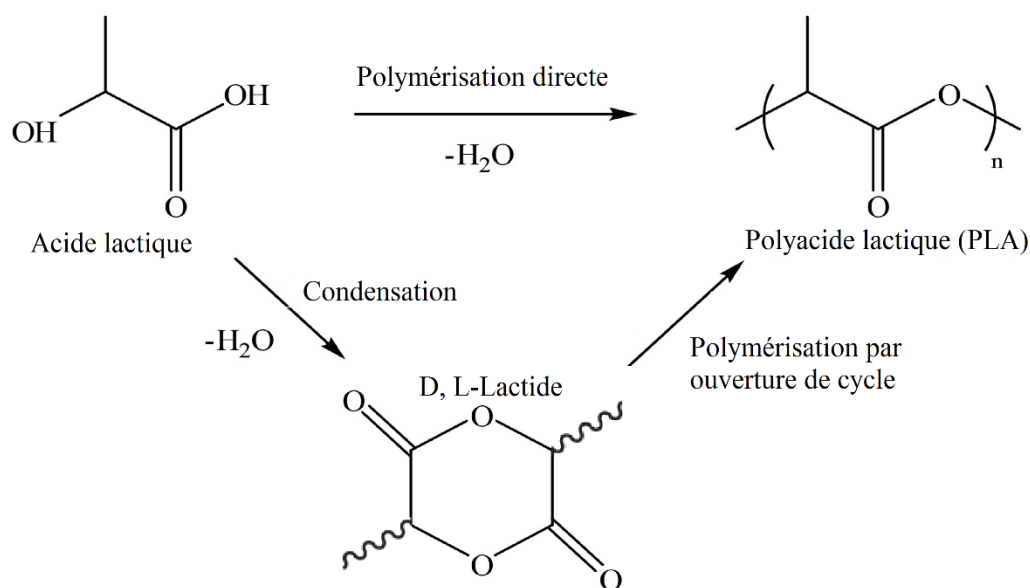
Aliphatic polyesters

**Figure I.14 :** Structure chimique de polyesters biodégradables aliphatiques et aliphatique-aromatiques ayant des intérêts à la commercialisation [11].

### 3.3.3.1 L'acide polylactique (PLA)

L'acide polylactique (PLA) est un biopolymère thermoplastique, semi-cristallin ou amorphe, de la famille des esters et qui a le potentiel de remplacer les thermoplastiques issus des ressources pétrolières telles que le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP) [105]. L'unité monomérique

du PLA, l'acide lactique, a été étudiée pour la première fois par Bischoff et Walden en 1893 [106]. L'acide lactique existe sous la forme de deux isomères optiques l'acide L-lactique et l'acide D-lactique. Il existe deux méthodes pour synthétiser l'acide lactique. La première par voie chimique permet d'avoir un mélange racémique (50/50). La deuxième voie de production se fait, quant à elle, par fermentation bactérienne des sucres ou de l'amidon afin de les convertir en acide lactique. Cette méthode permet d'obtenir majoritairement l'isomère acide L-lactique (99.5 %). Le PLA est ensuite généralement formé par polymérisation par ouverture de cycle (Ring Opening Polymerization, ROP) à partir du lactide permettant un meilleur contrôle de la réaction ainsi que la formation de chaînes plus longue vis-à-vis de la polymérisation directe à partir de l'acide lactique. La structure chimique de l'acide lactique, du lactide et du PLA sont présentées dans la Figure I.15.

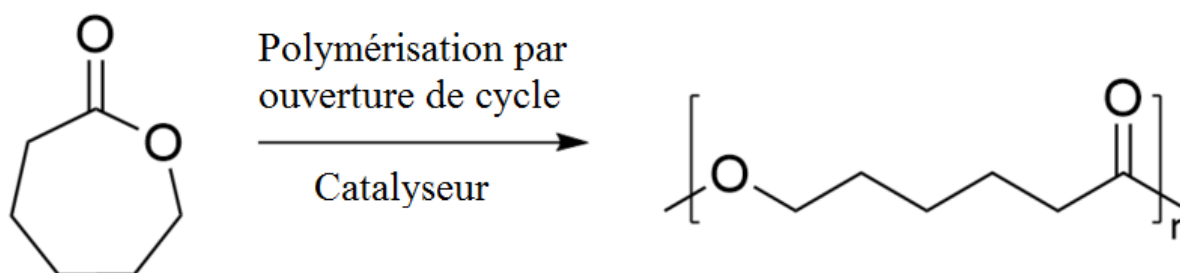


**Figure I.15 :** Structure chimique de l'acide lactique, du lactide et de l'acide polylactique (PLA) [12].

Le PLA est actuellement un des polymères les plus étudiés dans le domaine des biocomposites. En effet, en plus d'être biosourcé, il est biodégradable et biocompatible ce qui permet de l'utiliser dans de nombreux domaines d'applications dont le médical. Cependant c'est un polymère qui a tendance à être fragile et qui se dégrade de façon lente malgré sa biodégradabilité. De plus, malgré la présence de groupements ester dans la structure du PLA, la nature hydrophobe du PLA limite son utilisation directe avec des renforts hydrophiles comme les fibres cellulosiques ou les NCC.

### 3.3.3.2 Le polycaprolactone (PCL)

Le polycaprolactone est un polymère semi-cristallin pétrosourcé mais biodégradable faisant aussi partie de la famille des polyesters. Ce polymère, biocompatible, est très étudié notamment dans les domaines de l'emballage, de l'agriculture et de la médecine, en particulier pour la formation d'implants et dans l'ingénierie tissulaire [107] [13], [108]. Le PCL présente généralement un degré de cristallinité élevé, aux alentours des 50 %, et pouvant atteindre jusqu'à 70 %, avec des longueurs de chaînes pouvant être comprises entre 3000 et 800 000 g.mol<sup>-1</sup> [109]. Le PCL est industriellement synthétisé par une technique de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) à partir de son monomère l' $\epsilon$ -caprolactone (Figure I.16) [13]. L'intérêt pour le PCL est en grande partie expliqué par sa biodégradabilité, son coût modéré, ainsi que sa faible température de fusion (60 °C) permettant une mise en forme aisée [109]. De plus le PCL possède une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) très faible (-60 °C) ce qui lui offre, à température ambiante, à défaut d'avoir un module élevé, un comportement caoutchoutique. Il est donc un très bon candidat comme élastomère semi-cristallin biocompatible [107]. Le PCL est cependant un polymère à caractère hydrophobe qui possède une bonne résistance à l'eau, restreignant l'utilisation directe de renforts hydrophiles comme les fibres cellulosiques ou les NCC.

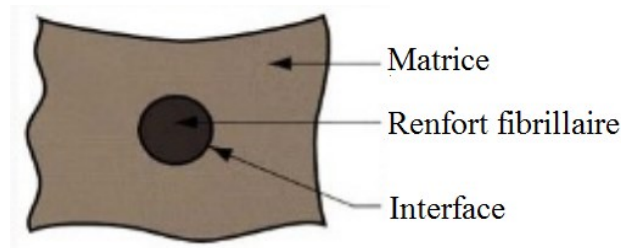


**Figure I.16 :** Structure chimique de l' $\epsilon$ -caprolactone (gauche) et du polycaprolactone (droite).

## 3.4 L'interface

Lors de l'utilisation de renforts dans les matrices polymères, le concept d'interface doit être pris en compte. L'interface correspond à la frontière commune entre les renforts et la matrice. Un schéma représentant l'interface est présenté en Figure I.17. L'interface joue un rôle important sur les propriétés mécaniques et physiques du composite. Les contraintes appliquées à la matrice sont transférées aux renforts par l'intermédiaire de l'interface. Ainsi, la qualité de l'interface est un paramètre essentiel quant aux propriétés de résistance à la fissuration du composite et à leurs

comportements en milieu aqueux et corrosif [38]. En effet, les matériaux composites présentant une interface faible ont généralement une mauvaise résistance à la traction ainsi qu'une faible rigidité, mais possèdent une résistance à la fracturation élevée. À l'inverse les composites présentant une bonne interface possèdent une rigidité et une résistance à la traction élevée, mais sont généralement fragiles [38]. Cela s'explique principalement par le déchaussement des fibres dans la matrice lors de la propagation des fissures.



*Figure I.17 : Représentation schématique d'un composite.*

#### 3.4.1 Limitation des fibres cellulosiques

Dans les composites renforcés de fibres végétales, l'adhésion interfaciale entre les fibres végétales, de nature hydrophile, et les matrices polymères, à tendance hydrophobe, est généralement faible [110]. De plus, le haut taux d'absorption d'humidité des fibres végétales peut amener à un gonflement des fibres se répercutant par la formation de vide au niveau de l'interface, diminuant ainsi les propriétés générales du matériau [63]. Ainsi l'utilisation de nanocristaux de cellulose, présentant un taux de cristallinité élevé et une bonne résistance à la dégradation, peut-être une alternative de choix afin de former des biocomposites renouvelables et contourner les limitations des fibres naturelles dans les matrices hydrophobes.

### 3.5 Les nanocomposites et nanorenforts

Les nanocomposites sont définis comme des composites possédant au moins un de leur matériau (généralement les renforts), avec une dimension de l'ordre du nanomètre. L'avantage des nanocomposites comparativement aux matériaux composites traditionnels vient principalement de la surface spécifique (rapport surface/volume) des nanorenforts qui est bien plus grande que celle des renforts macroscopiques. Généralement, les nanocomposites présentent des propriétés mécaniques améliorées par rapport à des composites conventionnels similaires du fait de la plus grande énergie de surface des nanorenforts ainsi que de l'augmentation du nombre d'interfaces

entre les nanorenforts et la matrice [111]. Cependant l'un des inconvénients majeurs des nanoparticules vient de leur grande réactivité entraînant un phénomène d'agrégation entre les nanorenforts, souvent irréversible, diminuant le nombre d'interfaces matrice/renfort et ainsi, les propriétés du matériau [112], [113].

Les nanorenforts peuvent se répertorier en trois familles selon leurs morphologies et leurs dimensions. Les renforts 3D sont généralement des particules sphériques nanométriques, on peut citer les billes de nanosilices qui sont largement utilisées comme additifs dans les ciments [114], [115]. Les renforts 2D possèdent 2 dimensions à l'échelle nanométrique. Les nanotubes de carbone et les whiskers de cellulose (NCC) sont deux exemples de renforts 2D couramment utilisés possédant de très bonnes propriétés mécaniques. Les renforts 1D sont des feuillets dont l'épaisseur est inférieure à la centaine de nanomètres. Cette famille de renforts englobe le graphène, mais aussi l'ensemble de la famille des argiles, telle que la montmorillonite [116], [117].

La dispersion des nanorenforts ainsi que leur adhésion interfaciale avec la matrice polymère sont des facteurs essentiels pour les propriétés finales du composite. Si les particules sont peu dispersées, la présence d'agrégats diminuera le nombre d'interfaces renfort/matrice [112]. Les sollicitations dues aux contraintes mécaniques ne pourront être transférées de manière optimale aux renforts, diminuant les propriétés générales du composite. Des études ont cependant montré que l'utilisation d'ultrasons peut être une solution afin de briser les agrégats en solution [118]. L'adhésion interfaciale est aussi un élément important. Le nombre d'interfaces étant augmenté par rapport à un composite traditionnel du fait de l'utilisation de nanoparticules, les effets à l'interface sont d'autant plus nombreux et affecteront d'autant plus les propriétés générales du matériau [111].

### 3.5.1 Propriétés des NCC et applications

Les nanocristaux de cellulose, de par leurs tailles, possèdent de nombreuses propriétés intéressantes permettant de les utiliser comme renforts dans les matrices composites pour diverses applications. Un récapitulatif de leurs propriétés ainsi que les types d'applications envisagées sont présentés ci-dessous.

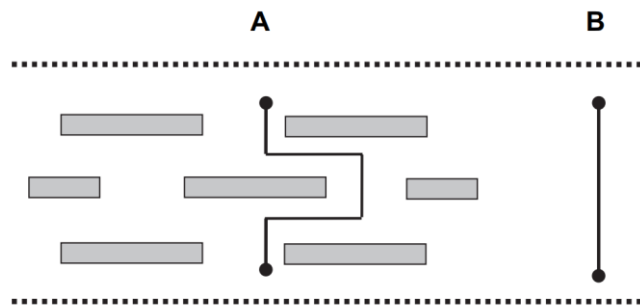
#### *3.5.1.1 Propriétés mécaniques*

Une des raisons principales de l'utilisation de nanorenforts cellulotiques dans les matrices polymères est leur caractère biosourcé en plus de l'amélioration des propriétés mécaniques [93]. L'ajout de ces nanorenforts au sein des matrices polymériques permet d'augmenter la rigidité du

matériau tout en gardant une certaine ductilité, ce qui est intéressant pour de nombreux domaines d'applications comme la construction, l'automobile ou le biomédical [119]. Le renforcement est d'autant plus efficace que le ratio longueur/épaisseur (facteur de forme) des renforts est important [120]. Cependant, les propriétés intrinsèques des NCC restent encore peu connues en dépit du fait qu'ils aient été largement utilisés dans les composites. A titre d'exemple, la rigidité des NCC, évaluée par microscopie à force atomique (AFM) présente des modules axial et transversal compris entre 50 et 150 GPa et 5 et 50 GPa respectivement [49], [82], [121]–[124]. Malheureusement, l'incertitude des mesures obtenues avec ces techniques ne permettent pas la comparaison entre les différentes structures et sources de cellulose.

#### 3.5.1.2 Propriétés barrières

Les NCC peuvent aussi être utilisés pour leurs propriétés barrières dans les composites. Au niveau structural les NCC sont majoritairement constitués des régions cristallines de la cellulose, constituées d'un réseau dense de liaisons hydrogène, ce qui leur confère une bonne perméabilité face à l'eau ou aux gaz. De plus l'incorporation de nanoparticules dans les matrices polymères est connue pour diminuer la diffusivité chimique dû à l'augmentation de la tortuosité (Figure I.18) [125].



**Figure I.18 :** Illustration de la tortuosité pour une particule se diffusant (A) dans un composite avec des charges lamellaires ou filées. (B) dans un polymère sans charge [13].

#### 3.5.1.3 Propriétés thermiques

L'ajout de NCC dans les matrices polymériques peut conduire à un changement de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du matériau. En effet, l'ajout de particules rigides peut limiter les mouvements des chaînes du polymère et ainsi augmenter la  $T_g$ . De nombreux travaux ont été effectués afin d'étudier les propriétés thermiques des composites renforcés par des NCC, et des

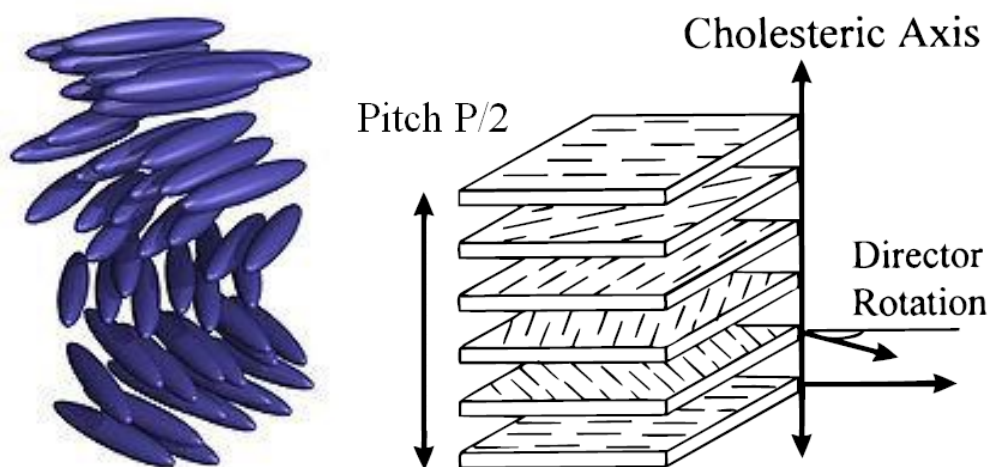


résultats très variés ont été rapportés. Dans certains cas, l'ajout de NCC contribue nettement à une augmentation de la  $T_g$  [120], [126] alors que dans d'autres études la  $T_g$  semble inchangée [127], [128]. La température de fusion ne semble pas être affectée dans tous les cas avec l'ajout des NCC [89].

#### 3.5.1.4 Autres propriétés

D'autres études montrent le potentiel des fibres de cellulose comme agent nucléant dans le polypropylène (PP) et dans l'acide polylactique (PLA) [129], [130]. Dans ce cas-ci, la dispersion des renforts dans la matrice polymère est un facteur important afin de faciliter la formation de sphérolites. Des résultats montrent que les NCC modifiés par silanisation sont mieux dispersés dans le PLA, que les NCC non-modifiés, ce qui a pour effet d'améliorer la nucléation de la matrice à l'interface renfort/matrice. De plus, ces auteurs affirment qu'en jouant sur le facteur de forme des NCC jusqu'à l'obtention de particules sphériques, la nucléation est améliorée au détriment du renforcement mécanique qu'apportent les particules avec un facteur de forme élevé [130].

Enfin, les NCC ayant des dimensions inférieures à la longueur d'onde moyenne du visible, ils présentent des propriétés optiques intéressantes (e.g. transparence ou translucide). Les nanocristaux sous forme de bâtonnets présentent des propriétés similaires aux cristaux liquides [18]. En solution peu visqueuse et au-delà d'une certaine concentration, ils s'autoarrangent en plusieurs phases cholestériques (voir Figure I.19) [131], [132]. Cette anisotropie procure au matériau des propriétés d'iridescence intéressantes dans diverses applications liées au vitrage ou à la décoration.



**Figure I.19 :** Schéma de l'auto-organisation des bâtonnets (whiskers) de cellulose en phase cholestérique.

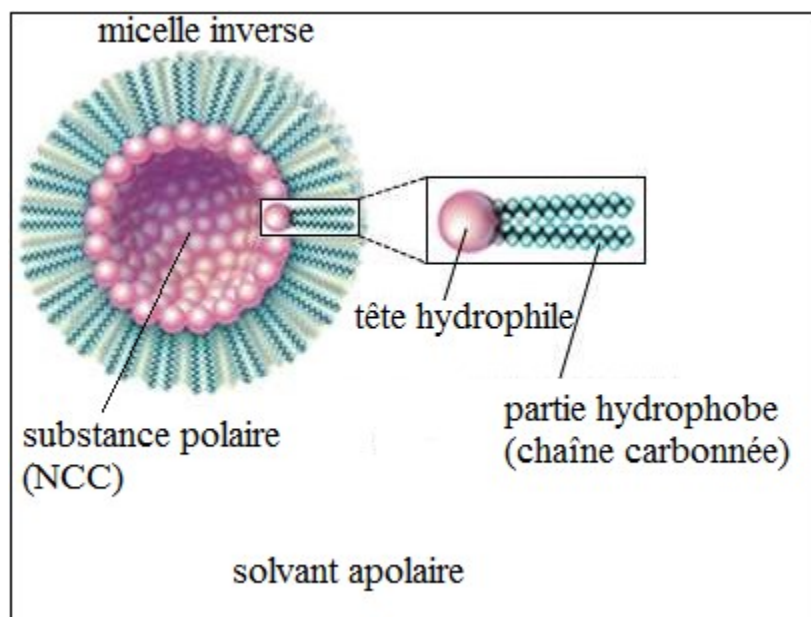
## 4 Compatibilisation des NCC

La dispersion des NCC ainsi que l'interface renfort/matrice sont des facteurs essentiels influant sur les propriétés des nanocomposites [133]. Les NCC étant des particules à caractère hydrophile, leur compatibilisation avec les matrices polymères est essentielle afin d'optimiser les propriétés générales du composite.

Afin d'améliorer la dispersion des NCC et leur adhésion avec les matrices polymères majoritairement apolaires et hydrophobes, la surface des NCC qui est étroitement liée à la réactivité des groupements hydroxyles doit être modifiée. De nombreux traitements, pouvant être classés selon 2 catégories, ont ainsi été étudiés pour augmenter le caractère hydrophobe des NCC. La première est «la fonctionnalisation par adsorption» se basant sur l'ajout de surfactants interagissant avec les NCC seulement par la formation de liaisons faibles [134]. La deuxième catégorie correspond quant à elle aux greffages de molécules à la surface des NCC par la formation de liaisons covalentes.

### 4.1 Fonctionnalisation par adsorption

La modification de surface par ajout de surfactant est une méthode qui a été introduite pour la première fois par Heux et al. [134]. L'utilisation de tensioactifs, molécules amphiphiles, a pour effet de modifier la tension de surface entre les NCC et la matrice afin de former des colloïdes stables dans le matériau (Figure I.20). La gêne stérique occasionnée par l'utilisation de ces molécules volumineuses permet une bonne dispersion des NCC en solvant apolaire (toluène, styrène) mais elle néglige les propriétés mécaniques du matériau.

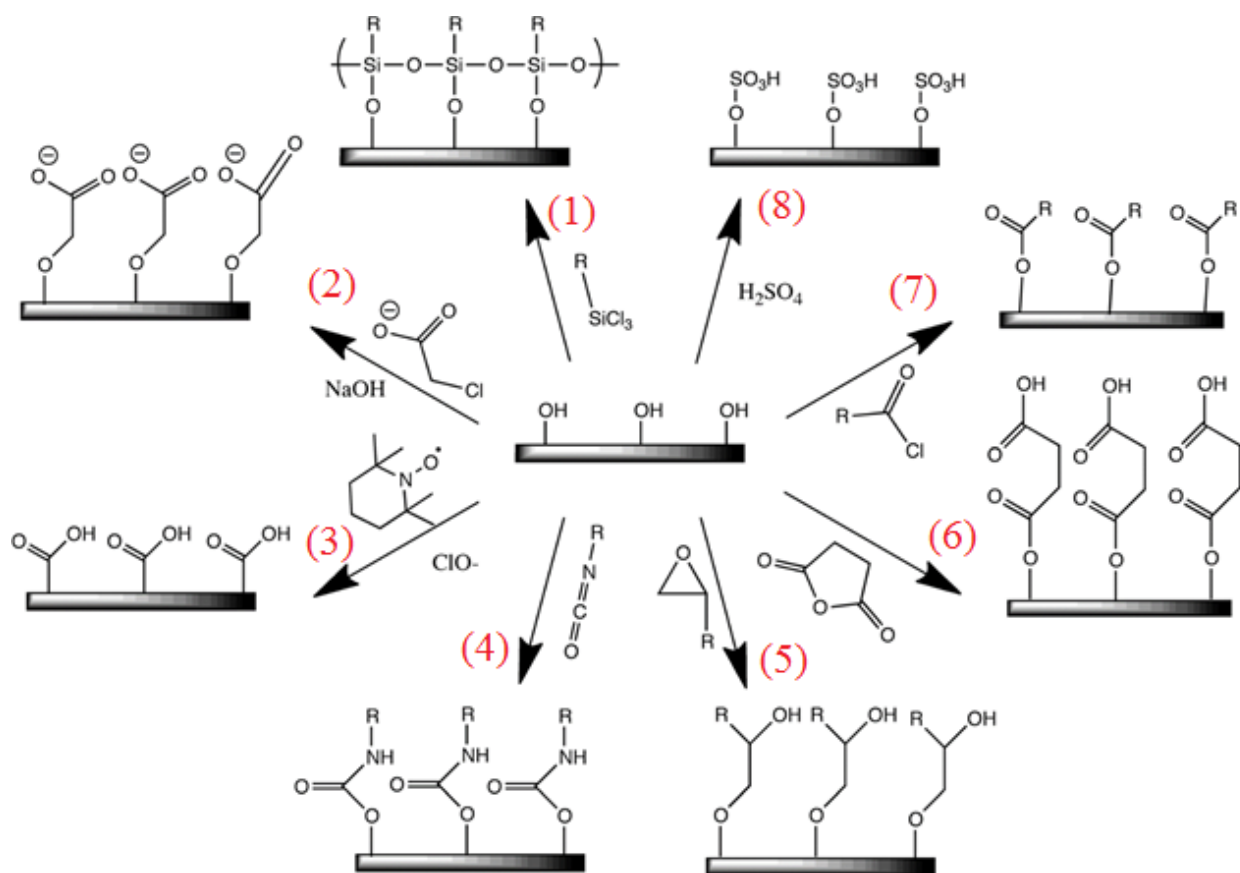


**Figure I.20** : Représentation schématique d'un colloïde inverse pour la stabilisation des NCC en milieu apolaire [14].

#### 4.2 Modification de surface par formation de liaisons covalentes

De nombreuses modifications comme l'éthérification ou la silanisation ont été étudiées afin d'améliorer la dispersion des NCC ainsi que leur compatibilité avec les matrices polymériques hydrophobes [15], [135]. Un diagramme présentant certaines modifications chimiques déjà effectuées sur les nanocristaux est présenté à la Figure I.21. Parmi ces réactions, l'utilisation de nombreux dérivés chlorés a été étudiée afin de substituer nucléophilement les groupements alcools présents à la surface des NCC, tels que les chlorosilanes (1), l'acide chloroacétique (2) ou le chlorure d'acide (7). Parmi eux, Goussé et al. ont étudié le greffage de différentes chaînes alkylsilanes en surface des NCC à partir d'alkyldiméthylchlorosilanes ( $\text{RSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ) [136]. Il a été montré que les NCC étaient partiellement silanisés avec un degré de substitution (DS) allant de 0.6 à 1 (le degré de substitution maximal pour la cellulose est de 3, c'est le nombre de groupements hydroxyles par cycle). Pour de faibles degrés de substitution, la cellulose garde sa morphologie, mais celle-ci reste hydrophile, alors que pour un degré de substitution supérieur à 1, la structure est perturbée. La dureté du traitement a donc un effet sur la structure des NCC. Des conditions modérées doivent être choisies pour un bon compromis entre le degré de substitution et l'intégrité structurale des NCC.

L'oxydation des groupements alcools par le 2, 2, 6, 6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) (3) est aussi une technique fortement utilisée comme précurseur de réaction afin d'augmenter la réactivité des NCC grâce à l'oxydation spécifique des alcools primaires présents à leur surface [137]. L'utilisation de l'anhydride succinique (6) a aussi été étudiée afin de réaliser l'estérification des groupements OH présents à la surface des NCC. L'utilisation d'isocyanate (4) réagissant avec les H labiles des alcools est une technique qui permet quant à elle la formation de précurseurs carbamates (uréthanes) possédant une plus grande réactivité que les fonctions alcools. Des composés fonctionnels peuvent aussi être greffés pour des applications spécifiques, par exemple le greffage d'agents fluorophore à la surface des NCC pour leur utilisation dans l'imagerie médicale [135].



**Figure I.21 :** Diagramme illustrant différents types de modifications chimiques à la surface des NCC [15].

Ces méthodes permettent pour l'essentiel d'améliorer la dispersion des NCC dans les milieux apolaires soit par le greffage de chaînes alkyles soit comme étape précurseur pour le greffage d'oligomères ou de polymères [138], [139].

Il a en effet été remarqué que le greffage de chaînes longues permettait une meilleure adhésion des NCC dans les matrices hydrophobes [113]. En effet, la cohésion des matrices polymères apolaires étant principalement régie par des interactions faibles [140], le greffage de chaînes longues hydrophobes à la surface des NCC est un bon moyen d'induire des forces de Van der Waals (VDW) entre les renforts et la matrice [113]. Ainsi de nombreuses études se sont focalisées sur le greffage d'oligomères ou de polymères à la surface des NCC.

### 4.3 Greffage d'oligomères et de polymères

Deux stratégies sont généralement utilisées afin de greffer des polymères ou oligomères à la surface des NCC. La première, le « grafting onto » consiste à greffer des chaînes de polymères/oligomères d'ores et déjà présynthétisées, à l'aide d'un agent de couplage, en lieu et place des groupements hydroxyles situés à la surface des NCC. Pour la deuxième méthode, l'approche « grafting from », un initiateur est utilisé permettant d'activer les groupements hydroxyles en surface des NCC pour initier le greffage du polymère synthétisé *in situ*. Ces deux approches ont été extrêmement étudiées pour l'élaboration de bionanocomposites.

#### 4.3.1 Approche « Grafting onto »

L'approche « grafting onto » a été utilisée avec du polypropylène-g-anhydride maléique (PPMA) greffé à la surface de NCC provenant du tunicier par Ljungberg et al. [141]. Ils ont montré que les NCC modifiés étaient très bien dispersés en milieu apolaire et possédaient une bonne adhésion lorsqu'ils étaient placés dans le polypropylène (PP), améliorant la rigidité du matériau. Le polycaprolactone (PCL), avec différents degrés de polymérisation, a aussi été greffé avec succès par cette approche sur des NCC par l'intermédiaire d'isocyanate [142]. D'autres polymères comme le polyuréthane présynthétisé [143] ou des polymères à réponse thermique ont aussi été étudiés [144]. Dans l'ensemble, la dispersion des NCC et la rigidité du matériau ont été améliorées par ces approches.

La législation sur les composites étant de nos jours de plus en plus stricte quant aux matériaux non recyclables et émettant des composés organiques volatils (VOC), certaines études se sont focalisées sur l'utilisation d'oligomères naturels afin de développer des techniques plus vertes pour la

compatibilisation des NCC. Parmi ces études, Thanomchat et al. ont étudié le greffage de l'huile de soja maléinisé à la surface des NCC pour les disperser dans le PP [145] alors que Shang et al. ont étudié le greffage de l'huile de ricin [133]. Ces deux articles mettent de l'avant l'amélioration de la dispersion des NCC dans des solvants ou matrices apolaires. Cependant, le greffage de ces huiles ou dérivés biosourcés n'est pas encore suffisamment optimisé pour être viable économiquement. En effet, ces procédés se font en plusieurs étapes à l'aide d'intermédiaires potentiellement toxiques pour l'environnement dans le but de greffer des chaînes moléculaires plus courtes que les chaînes polymères pouvant être greffées, plus traditionnellement, pour la compatibilisation des NCC.

Un autre procédé vert a été développé par Yoo et al. afin de faire le greffage de différents acides gras à la surface des NCC dans une solution aqueuse de lactide [139]. Cette technique permet le greffage de chaînes de PLA par une approche « grafting from » qui va, par la suite, permettre le greffage d'acides gras sur les chaînes de PLA par une approche de « grafting onto ». Cette étude a été développée dans le but de trouver des solutions alternatives à l'utilisation de solvants toxiques et dangereux pour l'homme et l'environnement. Néanmoins, le contrôle et la reproductibilité de cette méthode semblent des plus complexes alors qu'un système n'employant que le PLA pourrait être utilisé.

#### 4.3.1 Approche « grafting from » et polymérisation par ouverture de cycle

L'approche « grafting from » est utilisée pour des polymères plus spécifiques pouvant être polymérisés en solution, souvent de façon radicalaire ou par ouverture de cycle (Ring Opening Polymerization, ROP). Cette technique a été employée afin de greffer des chaînes de styrène à la surface des NCC [146]–[148]. Une autre étude porte sur la compatibilisation des NCC par l'acrylate de butyle pour son utilisation dans le PLA [149]. Il a été démontré que cette approche permettait une densité de greffage plus importante que l'approche « grafting onto » qui est principalement limitée par le volume des chaînes présynthétisées occasionnant de la gêne stérique lors de leur fixation sur les NCC [35]. Néanmoins, l'adhésion entre les renforts et la matrice peut aussi être améliorée en utilisant le même polymère pour le greffage et pour la matrice [35], [150]. Des effets d'enchevêtrement de chaînes ou même de cocrystallisation à l'interface renfort/matrice peuvent être aperçus lorsque les renforts sont suffisamment bien adhérents [113].

La demande pour le développement de procédés verts ainsi que pour la formation de biocomposites étant en croissante évolution afin de remplacer les matériaux pétrosourcés non renouvelables, de

nombreuses études portent sur l'utilisation de chaînes polymères biodégradables pour la compatibilisation des NCC ainsi que pour la matrice. Ainsi, la compatibilisation des NCC par le greffage du polycaprolactone [28], [35], [151] et de l'acide polylactique [113] a été largement étudiée durant ces dernières années. En effet, la polymérisation par ouverture du cycle (ROP) des lactones est un procédé très connu au niveau industriel [36]. Généralement, l'étape d'initiation se fait par l'utilisation de composés possédant des fonctions hydroxyles, ce qui rend l'utilisation de cette technique particulièrement intéressante pour le greffage de PLA ou de PCL à la surface des NCC. Différents mécanismes de ROP peuvent être cependant employés afin de greffer les chaînes de PLA ou de PCL à la surface des NCC. Selon le système catalyseur/initiateur employé, la réaction peut se faire selon un mécanisme de coordination-insertion, par polymérisation radicalaire ou encore par des voies cationiques ou anioniques. Actuellement, le système le plus largement utilisé pour le greffage du PCL et du PLA à la surface des NCC consiste en l'utilisation du 2-Éthylhexanoate d'étain (II) ( $\text{Sn}(\text{oct})_2$ ) comme catalyseur via un mécanisme de coordination-insertion [26], [35], [113], [150], [152]. Brièvement, les NCC sont dispersés dans un solvant apolaire, communément du toluène par plusieurs étapes de centrifugation. Le monomère (lactide ou  $\epsilon$ -caprolactone) est ensuite introduit avec le catalyseur  $\text{Sn}(\text{oct})_2$  en solution afin d'initier la polymérisation en surface des NCC. Le mélange est généralement chauffé entre 80 et 130 °C pendant une durée allant de 18 à 36 h. De l'acide chlorhydrique dilué est ensuite ajouté pour inhiber la réaction et les NCC sont récupérés par filtration après précipitation dans le méthanol froid.

Ce protocole présente des résultats excellents en termes de densité de greffage à la surface des NCC tout en conservant leur structure. Un procédé d'optimisation a même étudié avec le greffage de chaînes de PCL [152]. Il a été montré qu'un degré de substitution de 1,4 pouvait être obtenu avec un système à 130 °C pendant 26.5 h avec un ratio monomère/NCC de 14 : 1.

Les propriétés mécaniques des composites renforcés par ces NCC modifiés et formés par évaporation de solvant (solvent casting) ou par extrusion, ont été évaluées. Dans l'ensemble, les résultats montrent, une bonne dispersion des NCC modifiés dans le PLA et le PCL ainsi qu'une nette augmentation de la rigidité ainsi que des propriétés barrières du composite [26], [35], [150]. Cependant, afin d'éviter toutes réactions secondaires avec le catalyseur lors de la polymérisation, le système doit être anaérobique et toute trace d'eau doit être éliminée. Ces conditions de réactions, en plus de l'utilisation de stimuli externe pour le chauffage, sont trop contraignantes pour que ce procédé soit actuellement utilisé à une échelle plus importante.

#### 4.3.2 Polymérisation par ouverture de cycle cationique

Les mécanismes basés sur la polymérisation par ouverture de cycle cationique (CROP) présentent quant à eux l'avantage de passer par la formation d'intermédiaires positivement chargés [153]. Ces composés hautement réactifs favorisent l'utilisation de systèmes moins énergivores, profitables pour le développement de procédés verts. Généralement les acides de Lewis ou les acides protoniques sont utilisés pour initier la CROP. Cependant la modification chimique de surface des NCC a rarement été effectué en utilisant cette technique [145] –[147]. Néanmoins, Cordova et al. en 2005, ont présenté une étude utilisant l'acide tartrique, un acide protonique faible, comme initiateur afin de greffer des chaînes de PLA et de PCL à la surface de microfibrilles de cellulose [36], [157]. Une autre étude a montré le greffage, avec succès, de chaînes de PCL à la surface de NCC à l'aide de l'acide citrique comme catalyseur [158]. Cependant, peu d'études ont été faites sur la modification de surface des NCC en utilisant la CROP parce que ce mécanisme présente certains inconvénients. À cause de la haute réactivité des intermédiaires cationiques, de nombreuses réactions parasites peuvent avoir lieu en solution avec les composés nucléophiles résultant ainsi en la formation de chaînes plus courtes comparativement aux autres mécanismes [153]. La présence d'eau ainsi que l'utilisation d'acide faible amènent à la formation de composés nucléophiles en solution alors que les acides forts ne permettent généralement pas de préserver la structure des NCC.

L'utilisation d'acides de Lewis, pouvant être sélectionnés selon le contre-ion, est ainsi une alternative plausible afin de greffer par CROP des chaînes de PCL ou du PLA à la surface des NCC. Il a en effet été prouvé que le contre-ion a une importance capitale sur le mécanisme de la CROP, car il joue sur la stabilité et la réactivité des intermédiaires cationiques en solution. Celui-ci doit être suffisamment non nucléophile pour éviter toutes réactions secondaires [159]. En général, pour la CROP, les acides de Lewis présentant les chaînes les plus longues et les taux de conversion les plus importants sont rangés d'après leur contre-ion dans l'ordre suivant :  $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^-$ . De plus, les acides de Lewis sont connus pour permettre la polymérisation cationique à de basses températures [160]. Une étude récente a même prouvé le greffage, à température ambiante et sous atmosphère normale, de chaînes de PCL à la surface de nanocristaux d'amidon à l'aide de groupements silanes et d'un sel d'argent présentant un contre-ion non nucléophile ( $\text{AgSbF}_6$ ) [161].



Pour ce système, la formation de chaînes en solution et sur la surface des NCC se produit simultanément, conduisant à l'élaboration du composite et donc diminuant par la même occasion le nombre d'étapes lors du procédé de fabrication.

## 5 Bilan et orientation des travaux

La revue bibliographique met clairement en évidence le potentiel des fibres naturelles pour leur utilisation dans les composites, il en ressort que :

- 1) La composition chimique est un facteur important afin de rendre compte de la structure et des propriétés des fibres. Cette composition est très dépendante de la source botanique et est donc nécessaire pour la compréhension des propriétés.

*Ainsi dans le cadre de cette thèse un procédé d'extraction chimique permettant l'extraction progressive des extractibles, de la lignine et de l'hémicellulose a été choisi afin d'examiner la structure, la composition chimique ainsi que les propriétés de fibres issues de tiges de lin (chapitre 2) et d'asclépiade (chapitre 3).*

- 2) La structure cristalline type-II de la cellulose est clairement plus stable thermodynamiquement que la cellulose type-I (native). Il est ainsi plus judicieux de privilégier cette structure pour l'élaboration de composites par voie fondue.

*Le procédé de mercerisation a donc été utilisé, dans la présente étude, durant l'extraction afin d'éliminer l'hémicellulose et permettre la modification de la structure cristalline de la cellulose en type-II. La structure cristalline ainsi que les propriétés thermiques ont été analysées pour les tiges de lin (chapitre 2) et d'asclépiade (chapitre 3).*

- 3) La morphologie des NCC, et des nanorenforts en général, ont un impact direct sur les propriétés des composites. Leur caractérisation est donc essentielle.

*L'extraction par hydrolyse à l'acide sulfurique étant le procédé le plus connu pour obtenir les NCC stables en solution aqueuse, ce procédé a donc été utilisé dans le cadre de cette étude afin d'extraire et isoler des nanoparticules de cellulose de différentes morphologies à partir de résidus de lin (chapitre 2) et d'asclépiade (chapitre 3).*

- 4) Le traitement de surface des NCC est indispensable afin de les compatibiliser avec les matrices polymères ou biopolymères hydrophobes. Mais les procédés actuels utilisant la ROP restent trop contraignants.

*La polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) semble être l'approche permettant d'utiliser les fonctions hydroxyles à la surface des NCC pour le greffage de chaînes polymériques tout en étant peu énergivore. Un procédé utilisant le sel d'argent  $\text{AgSbF}_6$  a donc été développé et étudié afin de profiter du caractère non nucléophile du contre-ion pour limiter les réactions secondaires et favoriser la réaction de polymérisation à de plus basses températures (chapitre 4).*

## **Chapitre 2 : Extraction et isolation de nanosphères de cellulose à partir de résidus de tiges de lin.**

### Titre de l'article :

Isolation of Cellulose-II Nanospheres from Flax Stems and their Physical and Morphological Properties.

### Auteurs et affiliations :

<sup>1</sup>Jérémy Astruc : Étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Chimique et de Génie Biotechnologique.

<sup>2</sup>Malladi Nagalakshmaiah : Ph. D., Post-Doctorant, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Civil.

<sup>3</sup>Gaëtan Laroche : Ph. D., Professeur titulaire, Université Laval, Faculté des Sciences et de Génie, Département de Génie des mines, de la métallurgie et des matériaux.

<sup>4</sup>Michel Grandbois : Ph. D., Professeur titulaire, Université de Sherbrooke, Faculté de Médecine et des Sciences de la Santé, Département de Pharmacologie.

<sup>5</sup>Saïd Elkoun : Ph. D., Professeur titulaire, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Mécanique.

<sup>6</sup>Mathieu Robert : Ph. D., Professeur agrégé, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Civil.

Date de soumission : 20 juin 2017

Date d'acceptation : 31 août 2017

Statut actuel : Publié

Journal: Carbohydrate Polymers

Référence : [162] J. Astruc, M. Nagalakshmaiah, G. Laroche, M. Grandbois, S. Elkoun, and M. Robert, "Isolation of cellulose-II nanospheres from flax stems and their physical and morphological properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 178, pp. 352–359, Dec. 2017.

## 1 Résumé Français

Dans cette étude, des nanosphères de cellulose ont été extraites à partir de résidus de tiges de lin. Afin de vérifier l'efficacité du procédé d'extraction, la morphologie, la structure cristalline et les propriétés des matériaux obtenus, des analyses ont été effectuées par InfraRouge à Transformée de Fourier (FT-IR), Diffraction par Rayons X (XRD), Analyse ThermoGravimétrique (TGA) et, Microscopie Électronique à Balayage, en transmission et à force atomique (SEM, TEM et AFM). Les résultats indiquent l'élimination quasi complète, des extractibles, de la lignine et de l'hémicellulose ainsi que la transformation de la cellulose I en cellulose II au cours du processus de mercerisation. De plus, la pulpe de cellulose, résultat du procédé d'extraction, a été traitée avec de l'acide sulfurique afin d'obtenir les nanoparticules. L'analyse morphologique montre la présence de nanosphères de cellulose (CNS). La distribution de taille et la charge de surface des CNS caractérisés par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et nanosizer révèlent une distribution de taille des CNS comprise entre 20 et 90 nm et une dispersion moyenne. Enfin, l'analyse AFM a montré que le module d'élasticité transversale des CNS-II est compris entre 6 à 25 GPa.

## 2 Abstract

In this study, cellulose-II nanospheres (CNS) were extracted from flax fibers and analyzed to understand their crystalline, functional and morphological properties by means of X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). FT-IR and SEM results indicate the effective removal of extractives, lignin and hemicellulose. XRD results clearly show the transformation from cellulose-I to cellulose-II during the mercerization process. Further, the resulting cellulose fibers were treated with sulfuric acid in order to obtain cellulose nanospheres (CNS). The morphology was measured by SEM, Transmission Electron Microscopy (TEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). The size distribution and the surface charge of CNS were investigated by Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) and Nanosizer. The results indicate a size distribution of CNS between 20 and 90 nm moderately dispersed. Finally, the transversal elastic modulus of CNS-II was determined by using AFM, and results revealed the range varying from 6 to 25GPa.

### 3 Introduction

In recent years, attention towards lignocellulosic materials has increased due to their outstanding properties and biodegradability. Cellulose is the most abundant natural polymer available on the planet with an annual turnover of  $10^{11}$  tons [47]. It is a high-molecular-weight linear polysaccharide consisting of  $\beta$ -(1-4)-anhydro-D-glucopyranose units (cellobiose) with numerous hydroxyl functions. In nature, cellulose is organized as fibers. Each of which is made up of bundles of microfibrils, where cellulosic chains are stabilized by inter and intramolecular hydrogen bonds. These microfibrils are composed by semi-crystalline elementary fibers [31]. In general, native cellulose has a type-I crystalline structure composed by two allomorphs,  $I_{\alpha}$  and  $I_{\beta}$  in different ratios, depending on the source of the cellulose. Other crystalline structures were identified as cellulose II, III<sub>1</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub>, IV<sub>2</sub> and can be obtained by specific chemical treatments [66]. The major difference between cellulose types is the molecular orientation in its fibers and their hydrogen-bonding network.

Cellulose exists in many forms like wood [163], plant or agricultural crop [164], bacteria [165], algae [166] and animal [167], however extracting it from wood or cotton is the most classical method [168]. However, in the last decade, interest in agriculture biomasses has increased, as it is a potential alternative for typical sources of cellulose. In Canada, agriculture is one of the main economic activities and plays a key role in the Canadian economy [169]. In the period 2015/2016, 940,000 tons of flax were produced [170] for flaxseed exploitation. However, some parts of the plants, like the stem, remain unexploited by farmers. In order to take advantage of these unused portions, and due to the high amount of cellulose present in the stem, it could represent an attractive source for cellulose nanoparticles production.

Over the last decade, interest in nanocellulosic reinforcement has been growing due to its high mechanical properties, renewability, biocompatibility and low density [165]. Cellulose nanoparticles can be extracted by different methods such as acid hydrolysis. The typically used acids are sulfuric acid [171] or hydrochloric acid [172] which preferentially hydrolyze the amorphous part of the cellulose and leave behind the more resistant crystalline regions [173]. The resulting particles are often referred as cellulose nanocrystals (CNCs), nanocrystalline cellulose or nanowhiskers. The properties (shape, length, morphology, crystallinity and surface chemistry) of

cellulose nanoparticles are completely dependent of both the source of cellulose and the reaction conditions of the acid hydrolysis [32].

In literature, different morphologies of cellulose-I nanorods extracted from flax fibers were previously reported with lengths varying from 100 to 400 nm and diameter in the range of 5 to 30 nm [18], [164], [174]. Interestingly, Ibrahim et al. obtained cellulose-I nanospheres from linen with an average diameter of 10.9 nm [175]. However, to the best of authors' knowledge, no publications have reported on the extraction and the morphological properties of cellulose-II nanospheres (CNS) derived from flax stems.

The aim of this work was to develop a method to isolate the CNS-II from flax fibers. The raw fibers were purified by multiple steps and then, characterized to understand their chemical composition, crystallinity and morphology. One of these steps was to treat the fibers with concentrated sodium hydroxide to obtain cellulose-II. The resulting cellulose-II fibers were treated with sulfuric acid in order to obtain CNS-II. Further, the prepared nanoparticles were characterized by means of FT-IR, XRD, thermogravimetric analysis (TGA), SEM and AFM in order to determine the functional, crystalline, thermal and morphological properties. The surface charge was measured by using the zeta nanosizer, and the transversal elastic modulus of the CNS-II was determined by AFM and reported for the first time.

## 4 Materials and methods

### 4.1 Materials

Refined industrial flax stem fibers were supplied by Biolin Research (Saskatoon, Canada). Sigmacell Cellulose (SigmaCell cotton type-I), toluene, ethanol (95%), sodium chlorite, sodium bisulfite, glacial acetic acid, sodium hydroxide and sulfuric acid (98%) were procured from Sigma-Aldrich (Canada).

### 4.2 Cellulose extraction

Method previously reported by Ludueña et al. (2013) was used to extract cellulose-II with few modifications [50]. A four-step extraction protocol was carried out. I) The fibers were grinded with a Retsch MM2000 ball mill at an amplitude of 40% for three minutes producing small particles that ensured homogenous chemical reaction. II) The resulting powder was purified with a boiling mixture of toluene/ethanol 2:1(v/v) in a soxhlet extractor for six hours to remove the pectins, waxes, and other impurities (extractives). The dewaxed fibers were then filtered, washed three

times with water and ethanol and dried at 75°C. III) The dewaxed fibers were then bleached with 0.7% (w/w) aqueous sodium chlorite solution at pH 4 (adjusted by adding acetic acid) using a 1:50 solid-to-liquid ratio for 2h and then treated with 5% (w/w) sodium bisulfite solution for 1h at room temperature with the same ratio to remove the lignin. The resulting holocellulose (cellulose + hemicellulose) was then filtered and washed five times with water and dried at 75 °C to avoid the thermal oxidation of bleached fibers [176]. IV) Finally, holocellulose was treated using a 17.5% (w/w) NaOH solution at room temperature for 6h with a 1:50 ratio. This step enabled the modification of the crystalline structure of cellulose fibers from type-I to II and also helped to remove the hemicellulose. Mercerized cellulose was then filtered and washed with water until pH was neutral, and dried at 75 °C overnight. During the purification process, each constituent was quantified in order to obtain the composition of flax stem fibers. The detailed scheme of the purification process is mentioned in the additional information.

### 4.3 Extraction of cellulose-II nanospheres

CNS were obtained by using sulphuric acid hydrolysis process. Briefly, 64 wt% of sulfuric acid solution was added to mercerized cellulose (15ml/g) and heated at 57 °C for 140 min. The reaction was then stopped by adding cold water. Subsequently, the resulting insoluble residue was washed with distilled water by numerous cycles of centrifugation at 10,000 rpm at 8°C for 40min until the solution reach a pH 3–4. An ultrasonic probe was used for the redispersion. The suspension of CNS was dialyzed until reaching the pH of the distilled water. The resulting aqueous suspension of CNS with a yield of 33% of the mercerized cellulose was stored at 4°C in the refrigerator. Further, CNS were freeze-dried before characterization.

### 4.4 Characterization

#### 4.4.1 Fourier transform infrared (FT-IR)

FT-IR characterization was performed in order to determine the chemical composition of raw and dewaxed fibers, holocellulose, mercerized cellulose and CNS using a JASCO 4600 FT-IR Spectrometer (Japan) equipped with an attenuated total reflectance (ATR) PRO ONE reflection accessory. The spectra were recorded in the 600 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  range with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  and an accumulation of 32 scans in air at room temperature.

#### 4.4.2 X-ray Diffraction (XRD)

Wide-angle and Small-angle X-ray scattering (i.e. WAXS and SAXS) were used to determine the crystalline structure of raw fibers, mercerized cellulose, CNS and CNS dispersion in aqueous solution. WAXS characterization were performed by means of a Philips X'Pert diffractometer equipped with a general area detector diffraction system with copper K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.1542$  nm) operating at 50 kV and 40 mA. All the experiments were performed from 7 to 40° at a 2 $\theta$  diffraction angle range and 1°/min scanning rate. The crystallinity index (CI) for the three samples was determined by a deconvolution method (curve fitting) using Jade software.

The SAXS patterns were collected on CNS suspensions (0.1 wt%) with a Bruker AXS Nanostar system equipped with a Microfocus Copper Anode at 50 kV/0.60 mA Montal Optics and a Vantec 2000 2D detector. The scattering intensities were integrated from 0.20 to 4.90 ° 2 $\theta$  range and, the maximum particle size was calculated and correlated to obtain the pair distance distribution function profile [177].

#### 4.4.3 Scanning electron microscopy (SEM)

Morphologies of raw and dewaxed fibers, holocellulose, mercerized cellulose and CNS were analyzed by an S-4700 scanning electron microscope (Hitachi, Japan). The images were obtained at a 3 kV acceleration voltage using an upper detector for secondary electrons. All samples were coated with a thin layer of Pd–Au, using an ion sputter coater prior to observations.

#### 4.4.4 Transmission electron microscopy (TEM)

The morphology of the CNS was also analyzed by an H-7500 transmission electron microscope (Hitachi, Japan). CNS were dispersed in ethanol, dried at room temperature on a copper grid and observed with an 80 kV acceleration voltage.

#### 4.4.5 Particle size measurement and zeta potential

Malvern Zetasizer Nano ZS was used to determine the size distribution and the zeta potential of the CNS. The reported results are the average values of 12 measurements for each sample.



#### 4.4.6 Moisture content

The moisture content was measured using an A&D Ad-4713 Moisture determination balance. The reported result is the average value of 10 measurements.

#### 4.4.7 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal degradations of the raw powder, mercerized cellulose and CNS were performed by means of a TGA-SETARMAN instrument at a 10 °C/min heating rate from 25 °C to 900 °C under nitrogen flow.

#### 4.4.8 Atomic force microscopy (AFM)

Samples were prepared by putting a droplet of CNS suspension (0.1 wt%) onto a 1×1 cm<sup>2</sup> of a freshly cleaved mica. All samples were left 2 min in an atmospheric condition, rinsed with distilled water and blow-dried with N<sub>2</sub> gas. Unattached particles were finally removed from the substrate using distilled water.

Dynamic-mode AFM was used to determine the morphology of the particles using a JPK NanoWizard 3 BioScience AFM. Each measurement was carried out in the air with commercial Bruker nanoprobes. Tips with a spring constant of 40 N/m and an amplitude point of 80% of the fundamental resonance peak, in the attractive regime, were chosen.

The Quantitative Imaging (QI) mode proposed by JPK was used to determine the force/distance curve for each pixel (256x256) and tip with a spring constant of 3 N/m (i.e. 2.96 N/m measured) was selected. The sensitivity calibration was derived by measuring the thermal noise (30.91 nm/V measured). Optimal resolution was obtained using a 3.0V free oscillating amplitude and a 10 to 20 ms/pixel scanning speed.

## 5 Results and discussion

### 5.1 Chemical composition of raw flax fibers

The chemical composition of cellulose, hemicellulose, lignin and extractives of the flax stem fibers were quantified by gravimetric analysis. The results are summarized in Table II.1 and associated with previously reported values for flax and wood. As expected, a higher cellulose content compared to hard and softwood is observed (65%), confirming that flax stem can be a significant source of cellulose and other derivatives (microfibrillated cellulose, methylcellulose, *etc.*). An

initial moisture content of flax stems of 9.2% was measured. This moisture content is due to the hydrophilic nature of flax stem, and the result is in accordance with the literature for natural fibers [178]. The amount of extractives (6.2%) and lignin (3.9%) are marginally higher compared to the literature for flax, whereas the value for hemicellulose (15.7%) is slightly lower. Hot water and ethanol were used for the removal of extractives and lignin and may have partially solubilised the hemicellulose present in flax fibers [179]. The composition of the fibers depends also on many parameters, like the plant origin and growth conditions, which can also explain the difference with literature [98].

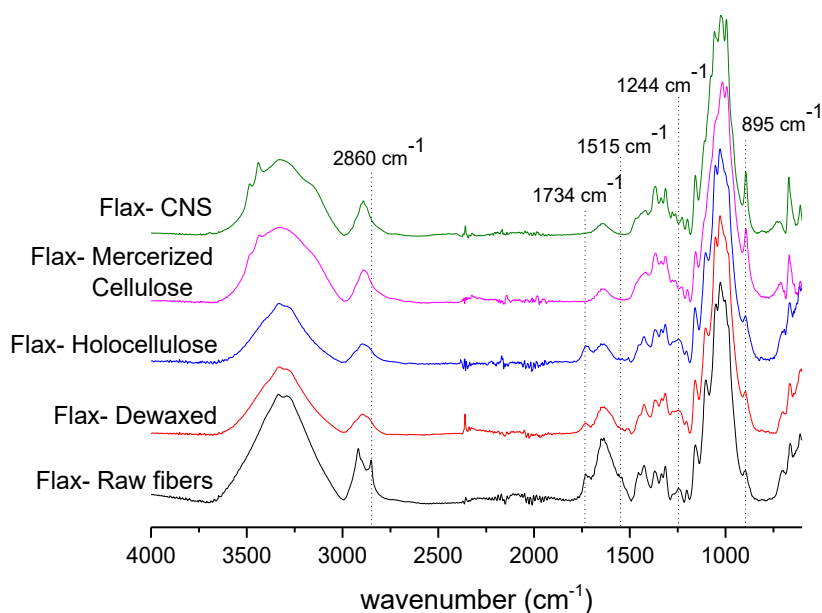
**Table II.1.** *Moisture absorption and weight content for extractives, lignin, hemicellulose and cellulose for flax stem fibers.*

<b>Weight Content (%)</b>	<b>Flax stem used</b>	<b>Flax: [164]</b>	<b>Flax: [180]</b>	<b>Softwood and Hardwood: [181]</b>
Moisture content	9.2	5.6	9–10	–
Extractives	6.2	3.4	1.5–7.2	1.3–5.3
Lignin	3.9	2.2	2.0–3.3	21.4–32.1
Hemicellulose	15.7	18.8	16.1–16.7	17.2–32.4
Cellulose	64.8	66.3	64.1–67.0	33–51.3

## 5.2 FT-IR analysis of raw fibers, isolated cellulose and CNS

Fig. II.1 compares the FT-IR spectra of flax and dewaxed fibers, hemicellulose, mercerized cellulose and CNS. Numerous studies were already performed on natural fibers by FT-IR [50], [164], [182]. A band at 3400–3000  $\text{cm}^{-1}$  can be seen and related to the hydroxyl groups present in cellulose, hemicellulose and lignin. The presence of C-H stretching vibrations of alkyl groups is observed at 2920 and 2850  $\text{cm}^{-1}$ . The peak at 2850  $\text{cm}^{-1}$  observed for raw flax fibers belongs to the waxes present in the specific plants like flax [183]. Interestingly, the absence of the 2850  $\text{cm}^{-1}$  peak is observed after the dewaxation step and coincides with the results observed in literature [184]. The peaks at 1734 and 1244  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the C=O and C-O bonds present in acetyl, ester and ether/aryl-alkyl groups of hemicellulose and lignin, respectively. These peaks completely

disappear after obtaining the mercerized cellulose and CNS. This disappearance is attributed to the effective removal of extractives, lignin and hemicellulose [50]. The peaks at 1510 and 1455  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to the C=C stretching and C-H<sub>2</sub> bending in lignin. Nevertheless, these two peaks disappear in the case of mercerized cellulose, showing the significant removal of lignin during the bleaching stage. It is worth noting that the peaks present at 1367, 1337, 1318 and 900  $\text{cm}^{-1}$  for cellulose and CNS are characteristic peaks of the crystalline cellulose [183], [185]. The intensity of the band at 900  $\text{cm}^{-1}$  increases after the mercerization step. This can be explained by the changes that occurred in the crystalline structure of cellulose-I to II [185].

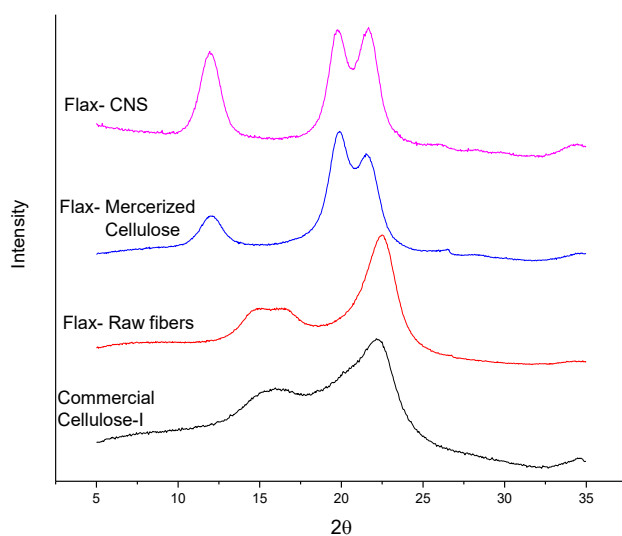


**Figure II.1.** FT-IR spectra of raw, dewaxed, holocellulose, mercerized cellulose and CNS flax fibers.

### 5.3 Crystalline structure of raw, mercerized cellulose and CNS

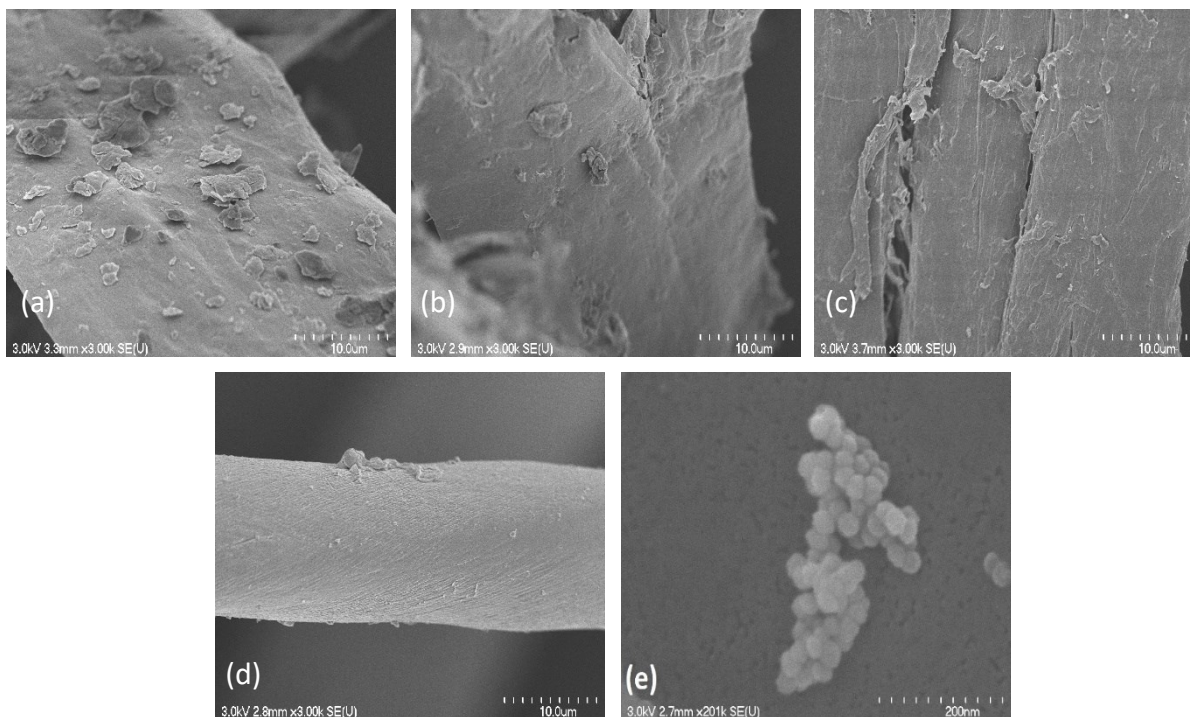
XRD was used to investigate the crystalline structure of the raw fibers, mercerized cellulose, and CNS. The experimental results were also compared with native commercial cellulose and are presentend in Fig. II.2. The XRD patterns of raw fibers and commercial cellulose (SigmaCell) are clearly different compared to the mercerized cellulose and CNS-II patterns. For the raw fibers, a characteristic band between 13° and 17° and a broad peak at 22.5° are observed, which corresponds

to the cellulose-I. These results are in agreement with those observed for native cellulose. These peaks are located at  $2\theta = 14^\circ, 16^\circ, 22.5^\circ$  and arise from the crystallographic planes (101), (10 $\bar{1}$ ) and (002) respectively [186]. Generally, the peaks at  $14^\circ$  and  $16^\circ$  cannot be dissociated due to the presence of amorphous materials [68]. In the case of mercerized cellulose and CNS, the characteristic peaks of cellulose-II can be seen in Fig. II.2. The peaks are shifted to  $12^\circ, 20^\circ, 22^\circ$  and are also related to the planes (101), (10 $\bar{1}$ ) and (002), respectively [33]. The crystallinity index for raw material, mercerized cellulose and CNS are 68%, 64% and 88%, respectively. Importantly, a slight loss of crystallinity from the raw fibers to the mercerized cellulose is observed. This may be due to the conversion of the cellulose-I to type-II [187], whereas the large increase of the crystallinity index highlights the preferential attack of the amorphous parts of cellulose during the sulphuric acid hydrolysis.



**Figure II.2.** XRD patterns of raw fibers, mercerized cellulose and CNS of flax stem in comparison with commercial cellulose-I.

## 5.4 Morphological characterization

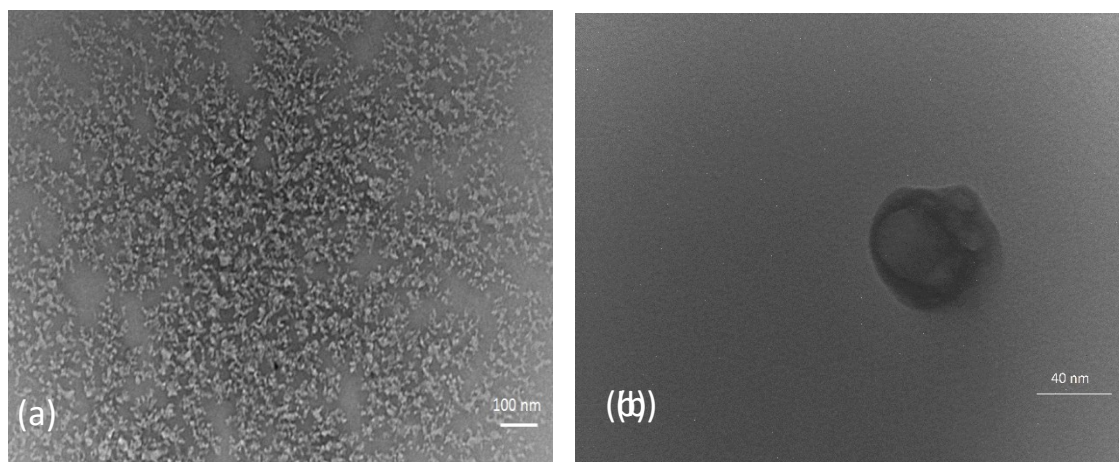


**Figure II.3.** SEM pictures of flax: (a) raw fibers; (b) dewaxed fibers; (c) holocellulose; (d) mercerized cellulose and (e) CNS-II.

SEM was used to understand the surface morphology of flax fibers before and after each treatment (Fig. II.3). The morphology of the fibers change from Fig. II.3a to Fig. II.3d due to the purification process. In general, the raw fibers are constituted by bundles of cellulose microfibrils and are covered by different layers. For the raw material (Fig. II.3a), many sediments and irregularities of the fiber surface are detected due to the presence of pectin, waxes and other impurities. After dewaxation (Fig. II.3b), sediments are removed but the fiber surface is still rough. Moreover, the structural morphology of microfibrils cannot be visualized, as they are still incorporated into lignin and hemicellulose [188]. It is well described in the literature that the hemicellulose and lignin allow the adhesion of the microfibrils by non-covalent bonding [189]. In Fig. II.3c, individual microfibrils are revealed and can be attributed to the effective removal of the lignin material. However, the surface is still rough and the individual microfibrils are too hard to discern mainly due to the presence of hemicellulose. For mercerized cellulose (Fig. II.3d), compared to the previous ones, the surface is very clean, smooth and the microfibrils can be clearly seen. So, the difference between the raw fibers (Fig. II.3a) and the mercerized cellulose (Fig. II.3d) exposes the effective

removal of extractives, lignin and hemicellulose. Fig. II.3e presents the cellulose-II nanospheres obtained after the sulfuric acid hydrolysis. An aggregate of spherical nanoparticles which was formed during sample drying process can be seen in Fig. II.3e. Interestingly, the nanospheres show a narrow size distribution. The diameter of these particles is in the range of  $46 \pm 17$  nm.

TEM micrographs on CNS are presented in Fig. II.4. As seen in Fig. II.4a, the sample is mainly made of aggregates created during the slow drying process of the CNS suspension on the grid [33]. Fig. II.4b presents an isolated CNS with a diameter of 67 nm, in agreement with SEM results. Interestingly, white regions are locally observed inside the particles and could be related to the entanglement or local twist of the crystalline regions, as previously reported on nanorods [190].



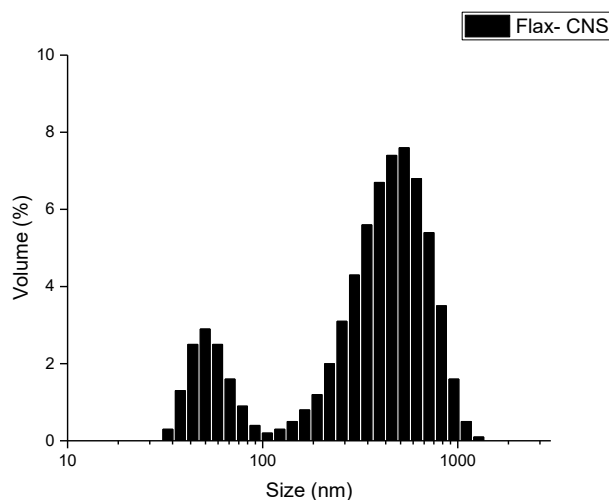
**Figure II.4.** TEM images of flax-CNS: (a) CNS-II aggregates; (b) isolated CNS.

### 5.5 Particle size distribution and zeta potential of CNS-II

The stability of CNS is mainly related to the ions present during the acid hydrolysis. For sulfuric acid, the formation of sulfate ester groups charged at the surface of the cellulose nanospheres allows water dispersion and prevents the aggregation phenomena [171], [191]. The zeta potential of the CNS was determined for a 0.1 wt% suspension in water. The results indicate an average zeta potential of  $-23.3 \pm 3.2$  mV. However, due to such low values as compared to literature, the particles were moderately dispersed in solution [192].

A nanosizer was used to determine the size distribution by dynamic light scattering (DLS). As shown in Fig. II.5, the size of the particles is in the broad range of 30 nm to 1  $\mu$ m which indicates the anisotropic properties of the CNS suspension. However, two distinctive curves are visualized

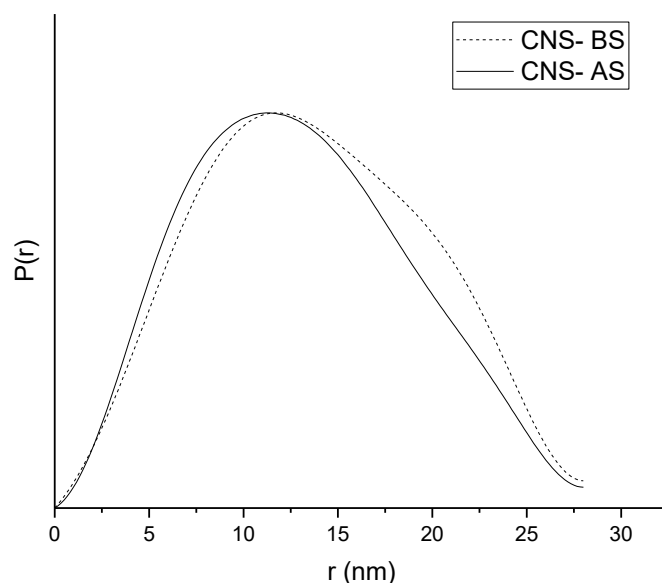
and coincide with two different populations. A first curve between 30 and 100 nm, associated to isolated CNS and a broad curve from 100 nm to 1  $\mu\text{m}$  range that can be attributed to the different aggregates in solution. The size of the CNS definitively corresponds to the results obtained by microscopy. The presence of numerous agglomerates is explained by the moderate zeta potential and exhibits the complexity of keeping particles well dispersed at the nanoscale.



**Figure II.5.** Particle size distribution of Flax-CNS.

## 5.6 Small-Angle X-ray Scattering (SAXS)

SAXS was used to determine the pair distance distribution function (PDDF) profile related to the shape and the conformational arrangement of macromolecules [193]. Fig. II.6 presents the PDDF profile of the CNS before sonication (CNS-BS) and after sonication (CNS-AS) with an ultrasonic probe. It is clearly observed that the curves show different geometries. Interestingly, the non-sonicated CNS exhibits an elongated curve due to agglomerate particles, whereas the CNS-AS exhibits a Gaussian curve corresponding to spherical particles [177], [194]. These results highlight the formation of agglomerates for the non-sonicated samples and could be attributed to the lower zeta potential values for CNS-II in aqueous solution. However, the use of an ultrasonic probe clearly improves the CNS dispersion in aqueous solution. The  $d_{\text{max}}$ , corresponding to the larger distance between electrons into a particle, was found at 28 nm and corresponds to the limit range obtained with SEM and AFM measurements.



**Figure II.6.** Pair distance distribution function of flax-CNS before and after sonication (CNS-BS and CNS-AS respectively) for a  $d_{max} = 28$  nm.

The dimension of isolated CNS type-II measured by TEM, SEM, AFM, SAXS and nanosizer are summarised in Table II.2. For MEB and AFM, the results corresponds to an average size measured on 50 nanoparticles.

**Table II.2.** CNS size obtained with SEM, AFM, TEM, SAXS and nanosizer measurements.

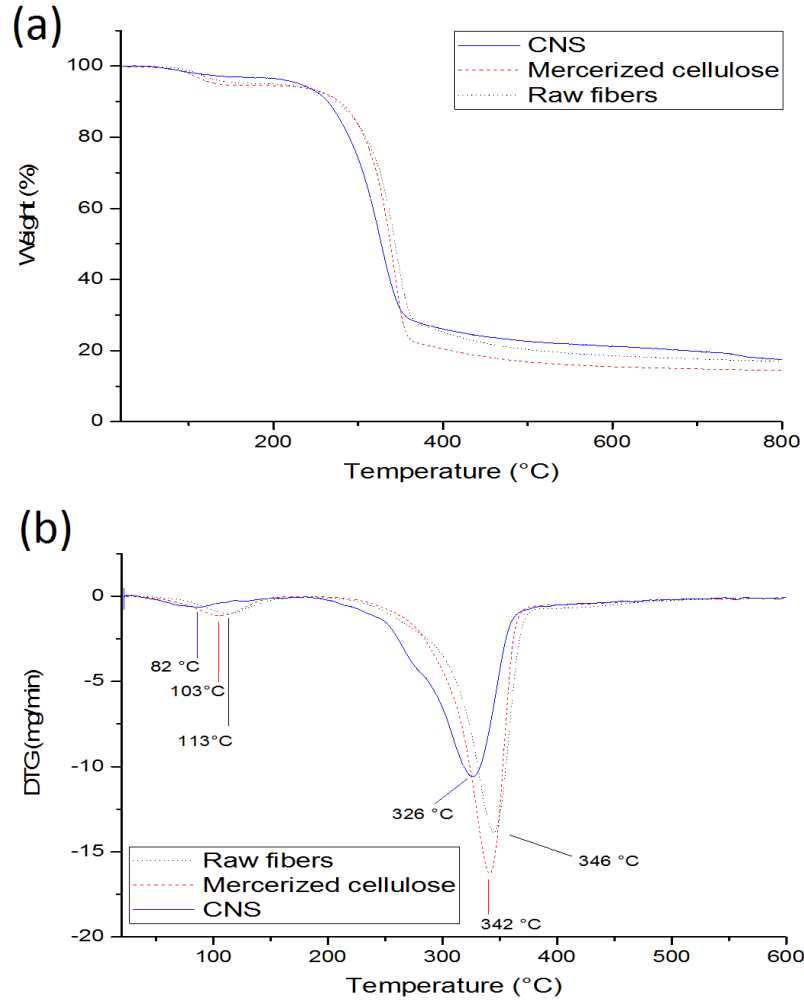
	<b>SEM</b> (average size measured)	<b>AFM</b> (average size measured)	<b>TEM</b> (average size measured)	<b>SAXS</b> (Dmax)	<b>Nanosizer</b> (average size of isolated particles)
Isolated nano- spheres type-II	$47 \pm 25$ nm	$56 \pm 18$ nm	67 nm	28-107 nm	30-90 nm



The CNS-II dimensions are all in agreement, however the uncertainty margin is important with SAXS and nanosizer. In fact, microscopy technics (AFM, SEM, TEM) permit to have more relevant informations about the CNS morphology.

### 5.7 Thermal behavior of CNS-II by thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TGA) was used to characterize the thermal behavior of raw fibers, mercerized cellulose and CNS-II from flax fibers, which are different because of the presence of different components in the plant cell wall. In fact, cellulose decomposition usually occurs in the 315–400 °C range, between 200 and 315 °C for hemicellulose, and in the wide 160 °C to 900 °C range for lignin [195]. Fig. II.7a presents the sample weight in a function of temperature and Fig. II.7b shows the relevant derivate curves (DTG). The initial weight loss is observed between 60 and 125 °C and corresponds with no regards to the moisture present in every sample due to their hydrophilic properties [196]. The raw fiber, mercerized cellulose and CNS begin decomposition at 218 °C, 223 °C and 209 °C and maximum degradation is observed at 346, 342 and 326 °C respectively. Compared to the CNS, the thermal stability of raw fibers and mercerized cellulose is higher because of the presence of sulfate group at the surface of the CNS [196]. The difference in thermal behaviour between mercerized cellulose and raw fibers is explained by the presence of hemicellulose and lignin in the raw fibers. In the DTG image (Fig. II.7b), raw fibers deteriorate before mercerized cellulose because of the presence of hemicellulose, which has a lower temperature degradation. The higher temperature at the maximum degradation rate for raw fibers could be explained by the presence of lignin which continues to degrade up to 900 °C.



**Figure II.7.** (a) TGA and (b) DTG curve of raw fibers (dash lines), mercerized cellulose (dot lines) and CNS (solid line) from flax fibers.

## 5.8 Mechanical properties of flax-CNS by means of AFM Jump Mode

Mechanical properties of nanoparticles can be determined by using atomic force microscopy (AFM) [121], [122], [197]. To date, the characterization by AFM is a challenge due to the small size of nanoparticles and the limitations of the AFM instrumentation [121]. In the current study, the transversal elastic modulus of the CNS-II was investigated by AFM in Jump mode. Generally, two different mechanical properties can be investigated by AFM. i) The axial modulus  $E_A$ , characteristic of the deformation along the chains generally obtained by AFM in three points bending, and ii) the transversal modulus  $E_T$ , characteristic of the compression perpendicular to the chain, measured for particles directly deposited on the substrate. In our case, the particles were

directly attached to the substrate, and the transversal elastic modulus obtained is in the broad range varying from 6 to 25 GPa. These results are similar to those obtained in literature for CNCs-I from wood, cotton and tunicate with respective values in the range 18–50 GPa [121],  $17.7 \pm 5$  [123] and  $9 \pm 3$  GPa [124]. The large variation of the extracted  $E_T$  is governed by several limitations. (i) Firstly, mica was used as an infinitely stiff substrate for the force-distance curve for the infinite material. This approximation has no impact with soft materials (bacteria, ADN) but cellulose nanoparticles are considered a stiff material with elastic properties comparable to those of mica. Therefore, the slight difference between the force-distance curves of the infinite material (mica) and the CNS results in uncertain results concerning the elastic properties of the CNS. (ii) Finally, the change of the tip geometry due to repeated contacts with sample also results in a large uncertainty on the elastic properties of the CNS. These limitations have significant effects both on the values of  $E_T$  and their standard deviation. However, repeating the measurements mitigated these effects.

## 6 Conclusion

Initially, mercerized cellulose fibers were extracted and characterized by FT-IR, SEM and TGA, and the results confirm the efficient removal of extractives, lignin and hemicellulose. XRD results indicate the successful transformation of cellulose-I to II. It is shown that during the mercerization process the CI slightly decrease due to the swelling process. Cellulose-II nanospheres were isolated and a high degree of crystallinity was obtained that indicates the complete removal of the amorphous parts of the cellulose microfibrils during the acid hydrolysis. AFM, SEM, TEM and nanosizer present results with a narrow distribution in the range 20 to 90 nm. The zeta potential of the CNS shows the presence of charged sulfate groups at their surface to permit a moderate dispersion of the particles in an aqueous medium. The SAXS results highlight the effective use of ultrasonic treatment for the nanoparticles dispersion. The transversal elastic modulus of cellulose-II nanospheres was determined for the first time by AFM and values varied between 6 and 25 GPa.

# **Chapitre 3 : Extraction et isolation de nanocristaux de cellulose à partir des résidus de tiges d'asclépiade : Analyse de la composition chimique des tiges et caractérisation des NCC.**

## Titre de l'article :

Rod- and sphere-shaped cellulose nanocrystals type-II derived from Asclepias syriaca stem residues: Composition, Morphology and Thermal properties.

## Auteurs et affiliations :

<sup>1</sup> Astruc Jérémy : Étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Chimique et de Génie Biotechnologique.

<sup>2</sup> Michel Grandbois : Ph. D., Professeur titulaire, Université de Sherbrooke, Faculté de Médecine et des Sciences de la Santé, Département de Pharmacologie.

<sup>3</sup> Gaëtan Laroche : Ph. D., Professeur titulaire, Université Laval, Faculté des Sciences et de Génie, Département de Génie des mines, de la métallurgie et des matériaux.

<sup>4</sup> Mathieu Robert : Ph. D., Professeur agrégé, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Civil.

<sup>5</sup> Saïd Elkoun : Ph. D., Professeur titulaire, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Mécanique.

Date de soumission : 26/06/2018

Statut actuel : En évaluation

Journal : ACS Sustainable Chemistry & Engineering

## 1 Résumé français

Les nanocristaux ou nanoparticules de cellulose (CNCs) ont attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de leur abondance, leur biocompatibilité ainsi que leurs excellentes propriétés mécaniques ouvrant la voie à diverses applications innovantes et durables. Dans le présent travail, les résidus de tige d'*Asclepias syriaca*, connu sous le nom d'asclépiade et considéré encore comme mauvaise herbe, ont été traités pour produire des CNCs possédant une structure cristalline de la cellulose de type II (cellulose II). Les propriétés structurales, thermiques, morphologiques et mécaniques des CNCs-II ont été caractérisées par infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB), diffusion dynamique de la lumière (DLS), thermogravimétrie Analyse (TGA) et microscopie à force atomique (AFM). Les résultats ont révélé une teneur en cellulose semblable à celle des autres espèces d'asclépiade. Des suspensions stables de CNCs-II sous forme de nanosphères et de bâtonnets ont été obtenues avec succès à partir de fibres d'asclépiade brutes. De plus, après conversion de la cellulose I en cellulose II par mercerisation, la cellulose II présente une résistance thermique supérieure à celle de la cellulose I, avec une température de dégradation de 328 °C comparativement à 310 °C pour la cellulose I. Enfin, le module d'élasticité transversal des CNCs-II a été mesuré par microscopie à force atomique et s'est avéré être compris entre 3.5 et 27GPa, ce qui correspond aux valeurs rapportées pour les CNCs-I ou -II dans la littérature.

## 2 Abstract

Cellulose nanocrystals or nanoparticles (CNCs) have drawn a lot of attention due to their abundance, biocompatibility, renewability and their excellent mechanical properties, paving the way to innovative and sustainable applications. In the present work, the stem residues of *Asclepias syriaca*, better known as milkweed and generally considered as weed, was used for the first time to extract CNCs with a crystalline structure type-II (CNCs-II). Structural, thermal, morphological and mechanical properties of extracted CNCs-II were characterized by means of Fourier Transform Infrared (FT-IR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dynamic Light Scattering (DLS), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Atomic Force Microscopy (AFM). *Asclepias syriaca* stem fibers revealed to have a quite similar cellulose content as compared to other milkweed species. Stable suspensions made of nanosphere- and nanorod- shape CNCs-II were successfully extracted from raw milkweed fibers. In addition, after conversion from

cellulose-I to cellulose-II by mercerization, milkweed cellulose-II exhibited higher thermal resistance as compared to cellulose-I with degradation temperature at 328 °C and 310 °C respectively. Finally, the transversal elastic modulus of individuals CNCs-II, as measured by atomic force microscopy, was found to be in the range of 3.5-27GPa which is consistent with reported values for CNCs-I or -II in the literature.

**Keywords:** *Asclepias syriaca* (milkweed); Chemical composition; Cellulose nanocrystals-II; mercerization; thermal resistance; transversal elastic modulus.

### 3 Introduction

In recent years, the depletion of fossil resources and the growth of environmental consciousness have led researchers to seek for replacement of petroleum-based materials by sustainable alternatives. Thus, the attention toward lignocellulosic biomass has been growing, particularly the use of natural fibers to reinforce polymer-based composites [98]. Agricultural biomass or industrial crop residues such as linen, corn stalk or wheat can be interesting for the extraction of lignocellulosic fibers. In fact, billion tons of agricultural and industrial biomass are produced all over the world and could provide a steady supply of raw material for the development of wide range applications varying from packaging, building, biofuels, aeronautic to automotive [198], [199].

*Asclepias syriaca*, commonly referred to as milkweed, is considered as a remarkable and valuable lignocellulosic source in Northern America. Indeed, milkweed is a perennial plant which can easily grow in various climates with a limited quantity of water and can be harvested twice a year in lower latitudes making it very attractive as a sustainable material [75]. Moreover, milkweed seed pod is made of slick and remarkably uniform hollow fibers called as “milkweed silk” or “floss”. This hollow structure makes the milkweed floss fibers very light when compared to the other natural fibers such as flax or hemp [200]. However, the average milkweed fiber length is about 20 mm which was regarded, so far, as relatively short for textile or composite applications, and milkweed floss is mainly industrially used actually as filling material in jackets, pillows or comforters [201], [202].

To the best of the authors’ knowledge and despite the growing interest in the *Asclepias* culture in Canada, their stem remains largely unexploited. Like other lignocellulosic fibers, milkweed stems also contain crystalline parts made of cellulose nanocrystals (CNCs).

Interest in using CNCs for composite reinforcement has been rising due to their low density and relatively high tensile strength [165]. Cellulose nanoparticles are mainly extracted by acid hydrolysis or enzymatic process that can be used on milkweed to extract CNCs [32], [203]. Moreover, the crystalline parts of native cellulose can easily be transformed into cellulose-II by mercerization (the most thermodynamically stable form) to increase CNCs stability.

Thus, the aim of this paper was to characterize the chemical composition of *Asclepias syriaca* milkweed fibers and extract CNCs-II. Moreover, the effect of the purification procedure on the crystalline structure, thermal resistance of raw fibers, mercerized cellulose and the obtained CNCs-

II were also investigated. Ultimately, DLS, electronic microscopy and AFM were used to characterize the morphology, dispersion and mechanical properties of CNCs.

## 4 Materials

Milkweed stem fibers (*Asclepias syriaca*) used in this study were picked from Montérégie agriculture fields in Canada and stored without any treatment. All required chemical products for the extraction and characterization (i.e. Toluene, sodium chlorite, sodium bisulfite, acetic acid, sodium hydroxide pellets and sulfuric acid-98%) were purchased from Sigma-Aldrich (Canada).

### 4.1 *Asclepias syriaca*: Extraction of Cellulose

Native cellulose was extracted and transformed into cellulose-II by a chemical method described elsewhere [50], [162]. A four-step extraction procedure was carried out on all steps (except the Soxhlet extraction) and were performed using a 1:50 fiber-solution mass ratio. Chemical composition was obtained from gravimetric analysis and results were determined and summarized in Table III.1.

- i) Grinding: The stem (wood and bark) was ground with a Retsch MM2000 ball mill at moderated oscillations (i.e. 40% of the maximum amplitude) for 2 minutes to have homogeneous mixture. The obtained powder was then dried at 40 °C overnight.
- ii) Dewaxing: The ensued powder was placed in a Soxhlet extractor using a boiling mixture of toluene/ethanol 2:1 (v/v) for 6h to remove the extractives (i.e. pectin, waxes, fat, minerals and impurities). Then, the dewaxed powder was filtered, washed 3 times with hot water and ethanol to remove the excess of toluene and dried at 75°C overnight.
- iii) Bleaching: In order to remove the lignin, the dewaxed fibers were mixed with 0.7wt% sodium chlorite solution and heated up under reflux for 2h at pH 4 (adjusted by adding acetic acid). Afterwards, the fibers were filtrated and treated with a solution of 5wt% sodium bisulfite for 1h at room temperature. The resulting holocellulose (i.e. cellulose and hemicellulose) was filtered, washed 5 times with water and dried at 75 °C overnight.
- iv) Mercerization: Holocellulose was treated using a 17.5wt% NaOH solution at room temperature for 6h in order to remove hemicellulose and to convert the crystalline cellulose-I structure into cellulose-II. Mercerized cellulose was filtered, washed with water until neutral pH was reached after what it was dried overnight at 75 °C.



## 4.2 *Asclepias syriaca*: Isolation of Cellulose Nanocrystals (CNCs).

Hydrolysis was carried out using sulfuric acid as it prevents or hinders aggregate formation [171], [191]. Briefly, mercerized cellulose was hydrolyzed with 64wt% of sulfuric acid solution under vigorous stirring at 47 °C for 140 min (15 mL per gram of cellulose). After reaction, the CNCs solution was quenched by adding cold water then purified using multiple sequences of centrifugation in distilled water at 10,000 rpm for 40 min at 8 °C. A sonication procedure was performed after each centrifugation in order to disperse the particles. After reaching a stable pH of 3–4, the CNCs suspension was dialyzed against distilled water until reaching pH of distilled water. The resulted CNCs suspension was kept at 4°C. The characterization of thermal, structural and crystalline properties of CNCs were then performed on freeze-dried suspension.

## 4.3 Methods

### 4.3.1 Moisture content

A&D Ad-4713 Moisture determination balance was used to determine the moisture content of raw fibers. The reported result represents on average value obtained over 10 different samples.

### 4.3.2 Fourier transform infrared (FT-IR)

A JASCO 4600 Spectrometer (Japan) equipped with an attenuated total reflectance (ATR) PRO ONE reflection accessory was used to perform FT-IR on raw fibers, dewaxed fibers, holocellulose, mercerized cellulose and freeze-dried CNCs. Spectra were recorded with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> in the range 800 to 4000 cm<sup>-1</sup> by co-adding 32 scans in air at room temperature.

### 4.3.3 X-ray Diffraction (XRD)

Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) experiments were performed on a Philips X'Pert diffractometer equipped with a general area detector diffraction system with a copper K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.1542$  nm) at 50 kV and 40 mA with  $2\theta$  varying from 7 to 40° at a 1°/min scanning rate. Raw fibers, mercerized cellulose and freeze-dried CNCs were analyzed. The crystallinity index (CI) was calculated using the Jade software deconvolution method (curve fitting).

### 4.3.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal degradation analysis of raw fibers, mercerized cellulose and freeze-dried CNCs was performed using a TGA- SETARMAN instrument from 20 °C to 700 °C under nitrogen flow at 10 °C/min heating rate.

#### 4.3.5 Scanning electron microscopy (SEM)

An S-4700 scanning electron microscope (Hitachi, Japan) was used to analyze the surface morphologies of the raw fibers, dewaxed fibers, holocellulose, mercerized cellulose and CNCs. Analyses were performed at a 3 kV acceleration voltage with a secondary electrons detector. All samples were coated with a thin layer of Pd/Au using an ion sputter coater prior to the observations.

#### 4.3.6 Electrophoretic mobility and size distribution (Nanosizer)

The size distribution and the zeta potential of the CNCs (0.1wt% suspension in distilled water) were determined using a Malvern Zetasizer Nano ZS. The reported results are the average value of 12 measurements per specimen. 3 samples were used to assess the zeta potential.

#### 4.3.7 Atomic force microscopy (AFM)

A droplet of CNCs suspension (0.1wt% in distilled water) was placed onto a  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  freshly cleaved mica, then left during 2 min, rinsed with distilled water and blow dried with  $\text{N}_2$  gas. Any excess of unattached particles was removed from the substrate using distilled water to minimize aggregation during solvent evaporation.

A JPK Nano wizard 3BioScience AFM was used for topography and modulus imaging. AFM micrographs were acquired in AC mode (in air) using commercial Bruker nano-probes RTESPA-300 with a nominal spring constant of 40 N/m and an amplitude setpoint of 80% of the fundamental resonance peak amplitude.

In order to determine the transversal elastic moduli of CNCs, the Quantitative Imaging (QI) mode proposed by the manufacturer was used [204]. This mode allows determining, for each pixel, cantilever/sample interaction and to derive the force/distance curve. FMV probe with spring constant of 2.93 N/m as determined by thermal noise technique was chosen. A free oscillating amplitude of 3.0 V was selected to provide optimal resolution.

## 5 Results and discussions

### 5.1 *Asclepias syriaca* stem: Chemical composition

Table III.1 depicts the extractives, lignin, hemicellulose and cellulose contents of the investigated *Asclepias syriaca* stems. The measurements were performed on 5 different samples during the extraction procedure to verify the reproducibility. It is worth mentioning that the composition of milkweed was obtained both for stem and bark fibers. Results were obtained by mass comparisons

and the reported data are compared with different milkweed stems and floss as well as other natural fibers (Table III.1). As can be seen, the *Asclepias syriaca* stems contain:

- An initial moisture content of 9.4%, which can be explained by the hydrophilic nature of the cellulosic fibers. This result is in accordance with reported data for any others natural fibers [178].
- $10.2 \pm 1.3\%$  of extractives (i.e. fat, waxes, pectin, minerals and impurities) was obtained. This result is in agreement with the values reported by Chow et al. for stem fibers (without bark, Table III.1, 10.2%) but are obviously different when compared to the bark composition only (Table III.1, Chow et al., 35.9%). As reported by Wolfmeier et al. extractives play a key role in plants as protective coatings and water regulator [205]. Accordingly, and as the bark layer is the very first layer exposed to weather conditions, it makes sense to have higher extractive content than in stem fibers.
- $14.4 \pm 1.8\%$  of lignin, which is in between the reported values of Chow et al. for stem with and without bark fibers (Table III.1, 21.8% and 8.5% respectively) but slightly different to floss (Table III.1, Gu et al., 18%) or other *Asclepias* species (Table III.1, Emon and Seiber, 10%). It is worth mentioning that this value is significantly higher when compared to other natural fibers like flax, cotton or hemp (2–10%) [29], [206] and could be accounted for by the presence of latex in the milkweed stem and its affinity with lignin [207].
- $27.4 \pm 2.5\%$  of hemicellulose was obtained which is higher than the value reported by Chow et al. for stem fibers (Table III.1, 21.5%). It is noteworthy that hemicellulose is a heteropolysaccharide mainly composed of pentosan and hexosan. Our result takes into account both components while Chow et al. reported the pentosan content only. Moreover, for giant milkweed (*Calotropis persica*), Nourbakhsh et al. reported similar results for the weight content of hemicellulose in the floss (24%) and the stem (25.2%) [56].
- $38.2 \pm 3.3\%$  of cellulose. This result is in line with values found by Emon et al. (Table III.1, 38% and 32% for *Asclepias currassavica* and *Asclepias speciosa* respectively). Interestingly, Chow et al. obtained similar results for the bark of *Asclepias syriaca* (43.5%) but a significant difference is observed when compared to the cellulose content of the stem (72.5%). Except for this last value, it seems that stem cellulose content is around 35–45% regardless the milkweed species. It is worth mentioning that the floss of *Asclepias syriaca* presents a cellulose content significantly different.

Indeed, Gu et al. obtained 55% of cellulose in the floss fibers, which can be explained by the difference in the fibers nature and morphology.

The investigated milkweed stems results show, a composition similar to wheat straw, bamboo or rice husk [206]. It can be noted that milkweed stem fibers present a low amount of cellulose when compared to conventional bast fibers such as hemp or flax (60–90%) [29], [206], but higher amount of extractives, hemicellulose and lignin were found which be interesting for adhesive, coating and composite applications [42], [205], [208].

**Table III.1:** Moisture absorption and weight content of extractives, lignin, hemicellulose and cellulose for different natural fibers.

Stem composition		Moisture content (%)	Ash (%)	Extractives* (%)	Lignin (%)	Hemicellulose (%)	Cellulose (%)	Total (%)
<b>Common milkweed (<i>Asclepias syriaca</i>)</b>		<b>9.4 ± 0.4</b>	-	<b>10.2 ± 1.3</b>	<b>14.4 ± 1.8</b>	<b>27.4 ± 2.5</b>	<b>38.2 ± 3.3</b>	<b>99.6</b>
<i>Chow et al.</i> [209]	<i>Asclepias syriaca</i> stem (without bark)	10.2 ± 0.5	4.5	10.2	21.8	21.5 (Pentosan only)	72.5	140.7
	<i>Asclepias syriaca</i> : Bark only		12.7	35.9	8.5	8.8 (Pentosan only)	43.5	119.6
<i>Emon and Seiber</i> [57]	<i>Asclepias currassavica</i>	-	<1	-	10	-	38	
	<i>Asclepias speciosa</i>	-	<1	-	10	-	32	
<i>Gu et al.</i> [210]	<i>Asclepias syriaca</i> (floss)	-	-	-	18	24	55	97
<i>Mohammed et al.</i> [206]	Flax	-	-	-	2.2	18.6-20.6	71	91.8-93.8
	Hemp				10	15	68	93
	Wheat Straw				12-20	15-31	38-45	65-96
	Rice husk				20	19-25	35-45	74-90

\*Extractives = pectin, waxes, fat, minerals and impurities.

## 5.2 *Asclepias syriaca* raw fibers to CNCs: FT-IR Characterization

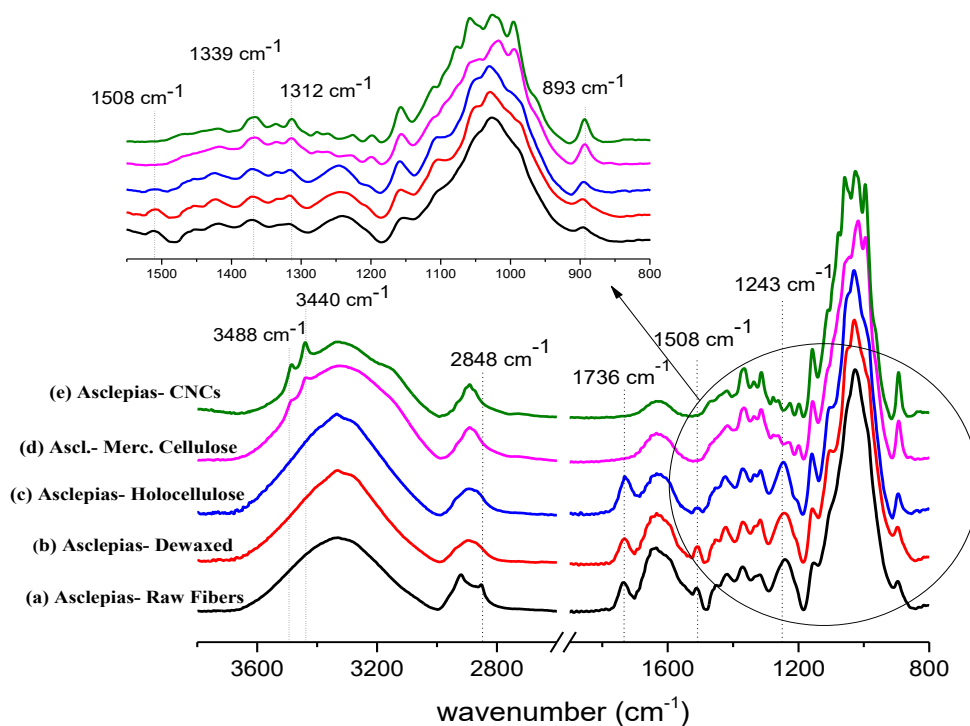
Figure III.1 presents the FT-IR spectra of raw fibers, dewaxed fibers, hemicellulose, mercerized cellulose and CNCs. The extractives (particularly waxes) exhibit a characteristic band at 2848 cm<sup>-1</sup> related to the C-H stretching vibrations of alkyl groups [184]. The diminution of the band intensity after Soxhlet extraction (Fig. III.1a and III.1b) highlights the efficiency to remove the extractives.

However, the complete disappearance of this peak is hard to evidence due to the bands overlapping of cellulose and extractives C-H functions respectively.

Lignin presents an FT-IR characteristic band at  $1508\text{ cm}^{-1}$ , associated with the C=C vibrations in aromatic rings and a band at  $1243\text{ cm}^{-1}$  related to the C-O bonds in carboxylic and ether groups [211]. Both peak intensity significantly decreases after bleaching treatment, which confirms lignin removal (Fig. III.1c and III.1d).

Finally, hemicellulose is characterized by a strong band at  $1736\text{ cm}^{-1}$  attributed to the C=O vibrations in ester groups [50]. After the mercerization treatment, this peak is no longer present or visible indicating that a large proportion of hemicellulose was effectively removed (Fig.III.1d). However one cannot conclude that hemicellulose or lignin is no longer present due to hemicellulose, lignin and cellulose FT-IR peaks overlapping in the  $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  wavenumber range [195].

Interestingly, mercerized cellulose and CNCs (Fig. III.1d and III.1e) present higher peak intensities at  $1339$ ,  $1312$  and  $893\text{ cm}^{-1}$  as compared to holocellulose, dewaxed or raw fibers. These peaks reflect the presence of crystalline cellulose type-II structure and highlights cellulose transformation from type-I to type-II during the mercerization procedure [183], [185]. Finally, peak intensities at  $3488$ ,  $3440$  and  $893\text{ cm}^{-1}$  for CNCs (Fig. III.1e) significantly increased as compared to mercerized cellulose (Fig. III.1d) highlighting the crystallinity increase of cellulose-II structure due to the removal of amorphous cellulose during acid hydrolysis [212].



**Figure III.1:** FT-IR spectra of (a) *Asclepias*-Raw Fibers; (b) *Asclepias*-Dewaxed; (c) *Asclepias*-Holocellulose; (d) *Asclepias*-Mercerized Cellulose; (e) *Asclepias*-CNCs.

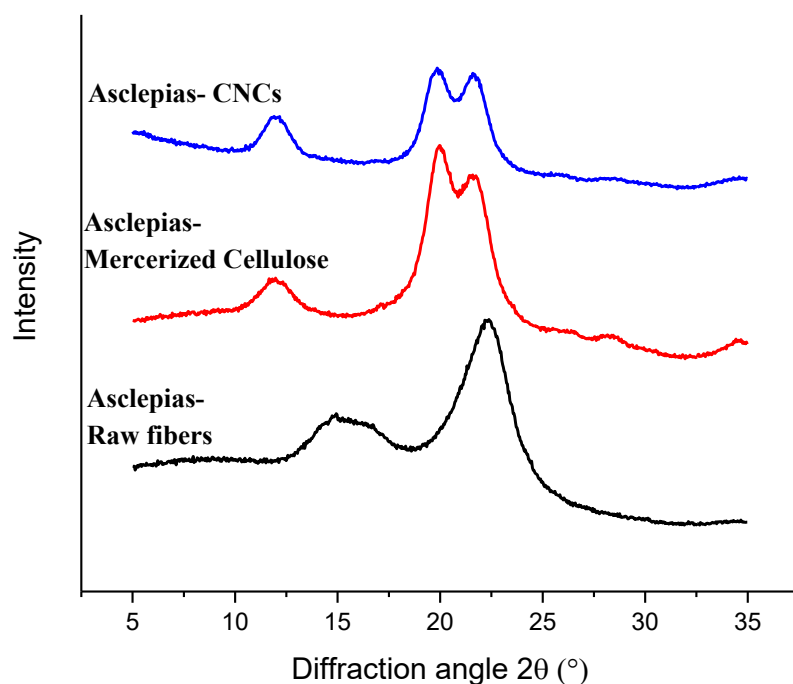
### 5.3 *Asclepias syriaca* raw fibers to CNCs: Crystalline structure

X-ray characterization was carried out on raw fibers, mercerized cellulose and CNCs so as to identify the cellulose crystalline structure in the different samples (Figure III.2). It is worth mentioning that cellulose-I and -II are both characterized by the presence of 3 X-ray peaks but at different  $2\theta$ . Indeed, Cellulose-I exhibits X-ray peaks at  $2\theta$  values of  $14.5^\circ$ ,  $16.5^\circ$ ,  $22.5^\circ$  instead of cellulose-II is characterized by 3 peaks at  $2\theta$  values of  $12^\circ$ ,  $20^\circ$  and  $22^\circ$  respectively [186], [213]. The X-ray signature of *Asclepias* raw fibers cellulose-I leads to one broad peak at  $2\theta = 16^\circ$  instead of 2 clear peaks at  $14.5^\circ$  and  $16.5^\circ$ . This may be accounted to the presence of small crystallite inside the composite [213] or to the amorphous cellulose content as also reported by Perel [214].

In Fig III.2, the X-ray curve for raw fibers seems clearly related to cellulose-I with high amorphous content due to the presence of lignin, hemicellulose and amorphous cellulose.

Mercerized cellulose and CNCs X-ray curves however, show three main peaks at  $2\theta = 12^\circ$ ,  $20^\circ$  and  $22^\circ$ , which point toward a phase transition from cellulose-I to -II as a result of the process.

It is noteworthy that a significant increase of the peak intensity can be observed at  $2\theta = 22^\circ$  for CNCs patterns as compared to the mercerized cellulose samples. These results can be accounted for considering that the sulfuric acid hydrolysis targets the preferentially amorphous phase thus leading to samples with higher crystallinity [212] which is in line with the measured crystallinity of raw fibers, mercerized cellulose and CNCs (i.e. 67, 63 and 89 vol.% respectively). The slight crystallinity decrease after mercerization (from 68% to 63%) could be explained by a swelling phenomenon taking place during the NaOH treatment leading to the cellulose-I -II transformation [68].



**Figure III.2:** XRD patterns of *Asclepias* raw fibers, mercerized cellulose and CNCs.

#### 5.4 *Asclepias syriaca* raw fibers to CNCs: Thermal stability

Thermal degradation of the raw fiber, mercerized cellulose and freeze-dried CNCs were investigated using a TGA. Figures III.3a and III.3b depict the weight loss and derivative thermogravimetric curves as a function of temperature. Results show that the thermal behavior of lignocellulosic materials is generally influenced by the structure, chemical composition, and crystallinity of all compounds present in the sample [215]. According to the literature,



hemicellulose, lignin and cellulose decompose at around 200 °C and 315 °C, 160 °C and 900 °C and 315 °C and 400 °C respectively. [195].

Fig. III.3a depicts a first weight loss between 60 °C and 140 °C obviously due to the moisture content in all samples [196].

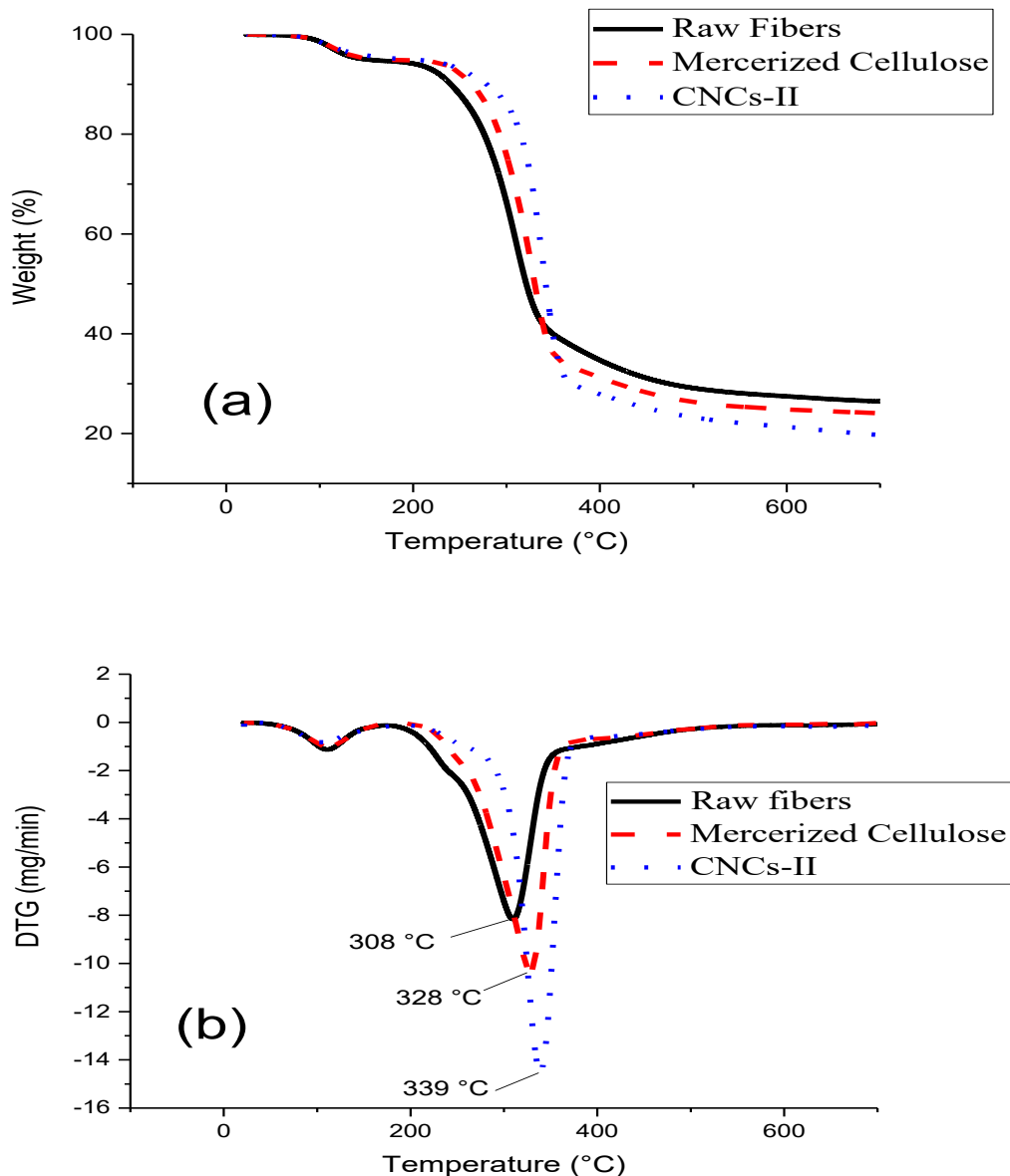
Then, the raw fibers behaved differently when compared to the mercerized cellulose and CNCs. The DTG analysis shown in Fig. III.3b depicts that between 190 °C and 240 °C, the raw fibers exhibits a first weight loss attributed to hemicellulose degradation [195] followed by the degradation of cellulose between 240 °C and 350 °C. In the case of mercerized cellulose, those two degradations are shifted to higher temperatures and occurred between 205 °C and 270 °C and, 270 °C and 360 °C respectively. For CNCs-II, those degradations took place between 215 °C and 285 °C and, 285 °C and 380 °C respectively. Moreover, raw fibers show a maximum degradation temperature, defined as the peak in DTG curves (Fig. III.3b), at 308 °C while this temperature is at 328 °C and 339 °C for mercerized cellulose and CNCs-II respectively.

The weight loss ascribed to hemicellulose degradation shifted slightly to higher temperatures and is no longer present for CNCs. This result is in agreement with the FT-IR characterization, and can be related to the removal (or diminution) of the total amount of hemicellulose occurring in the samples.

The difference in terms of heat resistance between cellulose-I (of raw fibers), and cellulose-II (of mercerized samples) can be explained by inter-chains bounding within the lattices. Indeed, cellulose-II lattice displays additional hydrogen bonds, leading to a higher thermal stability [216]. Moreover, CNCs-II present a narrower and higher DTG peak as compared to mercerized cellulose that could be due to the high crystallinity of CNCs-II and the swelling phenomenon occurring during the mercerisation step that affects chains arrangement within the lattice and lead to less ordered cellulose crystals.

Finally, the residues obtained at 700 °C (see in Fig. III.3a) for raw fibers, mercerized cellulose and CNCs are 26.6, 24 and 20.5 wt% respectively. The higher amount of residue in raw fibers can be explained by the presence of inorganic materials and higher amorphous phase content, particularly lignin that has a slow degradation rate [198]. However, CNCs show the lowest amount of residue

due to lower amount of amorphous cellulose (CI = 89%) as compared to raw fibers (CI = 67%) and mercerized cellulose (CI = 63%).



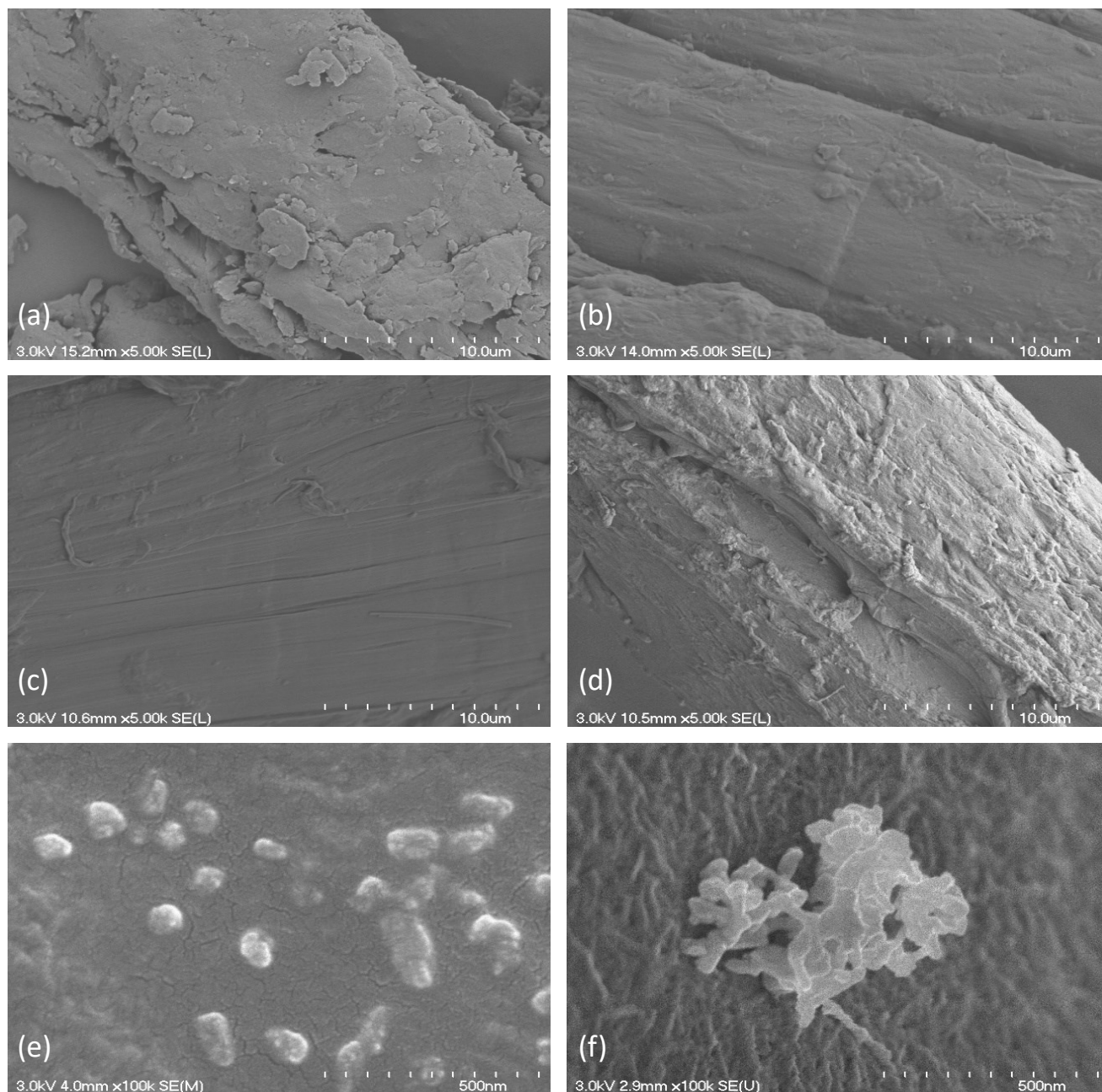
**Figure III.3:** (a) TGA and (b) DTG curve of raw fibers (solid line), mercerized cellulose (dash lines) and CNCs (dot lines) from milkweed stem fibers.

### 5.5 *Asclepias syriaca* raw fibers to CNCs: Morphology

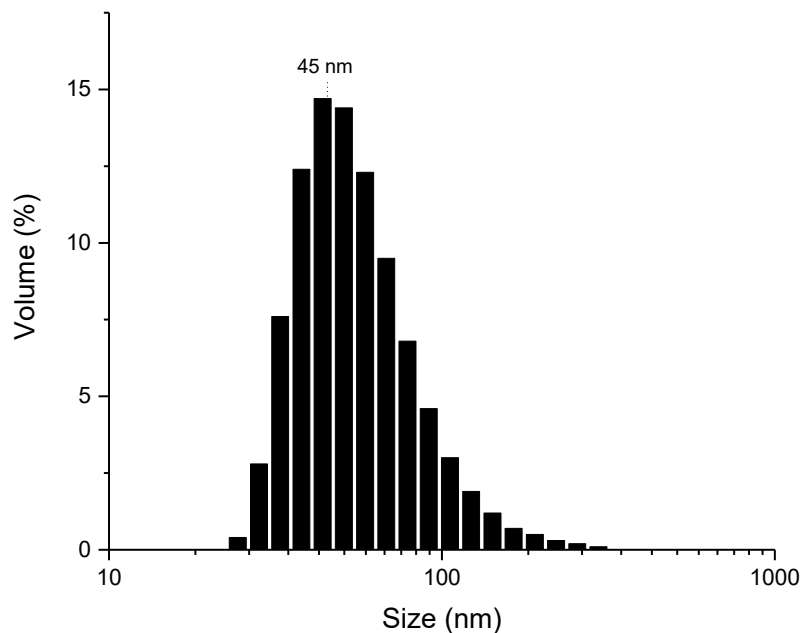
Surface morphology of milkweed raw fibers, dewaxed fibers, holocellulose, mercerized cellulose, suspension and freeze-dried CNC was investigated by SEM (Figure III.4). As can be seen in Fig.

III.4a, sediments seem to surround the raw fibers, as shell like structure, probably due to the presence of waxes, fat, pectin, minerals and other impurities. After dewaxing (Fig. III.4b), the majority of the sediments were removed from the fibers surface. However, cellulose microfibrils are still not visible in Fig.III.4b because of the presence of hemicellulose and lignin, which cover the microfibrils by non-covalent bonding [189]. After a bleaching treatment, a smooth and homogeneous surface is revealed and microfibrils are now visible (Fig. III.4c). After the alkaline treatment (Fig.III.4d), the surface roughness of the fibers seems however to be increased. As suggested by Revol et al., this result can be explained by the irregular removal of hemicellulose and/or the swelling process during the mercerization treatment [187].

Fig. III.4e and Fig. III.4f present the morphology of the suspension and the freeze-dried CNCs respectively. As can be seen CNC nanocrystals exhibits both nanosphere and nanorod-like morphology (Fig. III.4e). One morphology may be favored over the other by controlling acid hydrolysis parameters like time hydrolysis or acid to cellulose ratio [31], [191]. The nanospheres diameter is in the 50 to 90 nm range and the average length and width of the nanorods are lying between 110 to 210 nm and 30 to 70 nm respectively. Fig. III.4f shows the presence of CNC aggregates due to freeze-drying. Indeed, an average zeta potential of about  $-21.5 \pm 1.0$  mV was obtained for milkweed-based CNCs-II in aqueous media, which seems to indicate, that CNC particles are moderately dispersed in solution [192]. Moreover, particles size distribution analysis (DLS) is presented in Figure III.5 and revealed the absence of large aggregates in solution as no particles larger than 400 nm were detected.

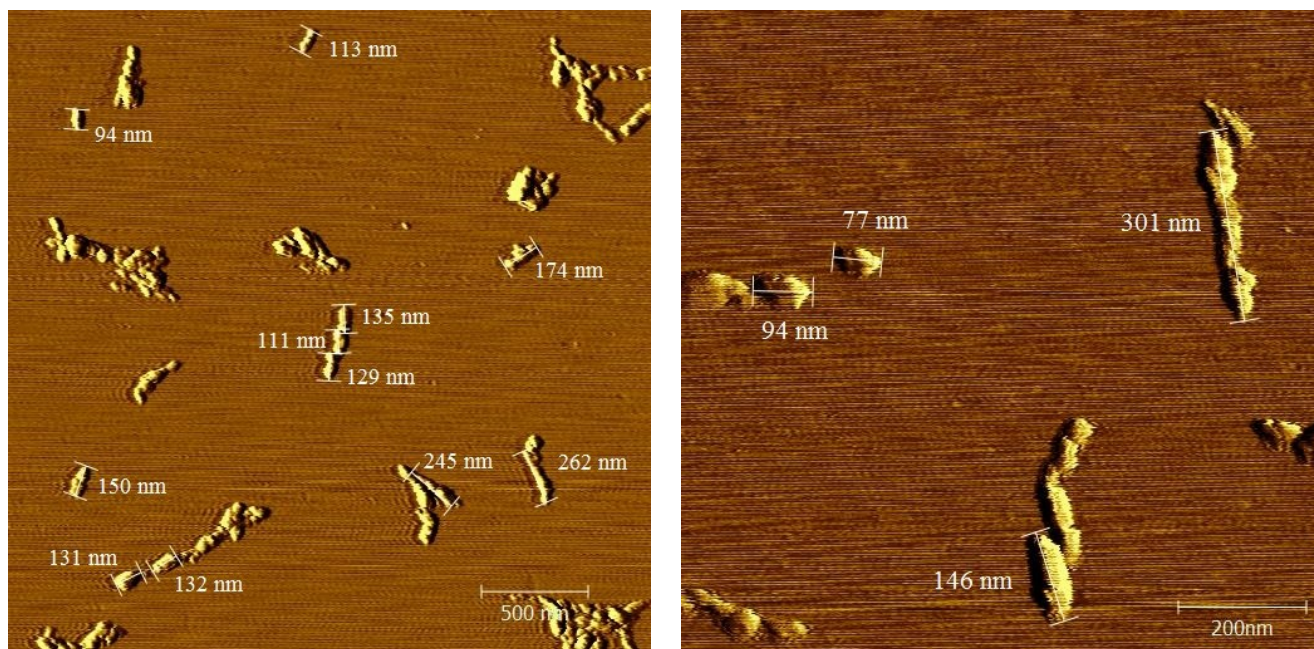


**Figure III.4:** SEM images of *Asclepias* (a) raw fibers; (b) dewaxed fibers; (c) holocellulose; (d) mercerized cellulose; (e) CNCs suspension and (f) freeze-dried CNCs.



**Figure III.5:** Size distribution by Volume of Asclepias- CNCs in water (0.1 wt%).

Fig. III.6a and Fig. III.6b show the AFM images of CNCs at low and high magnification. Like the results of SEM analysis, CNCs particles exhibit nanosphere- and nanorod- shaped morphologies as well as a mixture of both shapes. Based on 86 particles, the CNCs nanosphere average diameter is about  $87 \pm 25$  nm whereas nanorods exhibit an average length of around  $194 \pm 69$  nm and width of  $41 \pm 15$  nm. However, due to uncertainties in the width measurements, mainly caused by tips width, the height profile of the nanoparticles was calculated to  $35 \pm 10$  nm. These results appear to be comparable to SEM results, despite the broadening effect of the tip.



**Figure III.6:** AFM Topography images of *Asclepias*-CNCs (a) low magnification; (b) high magnification.

### 5.1 *Asclepias syriaca* CNCs-II: Transversal elastic modulus ( $E_T$ )

Anisotropic structures, such as polymer crystals or CNCs, are well known to exhibit anisotropic elastic modulus with different axial ( $E_A$ ) and transverse ( $E_T$ ) moduli parallel and perpendicular to chain axes respectively. Literature shows that AFM can be used to assess this anisotropy as sample-AFM tip interactions are strongly dependent of sample orientation and intra- and inter- chains binding (i.e. covalent bonds, Van der Waals interactions and hydrogen bonds) [217]. Postek et al. reported that for particles directly attached on mica surface, the AFM tip interacts perpendicularly to CNCs chains axes and consequently, enables measuring  $E_T$  [197]. As discussed in the previous section, CNCs-II crystals exhibit larger number of H-bonds, lying perpendicularly to the main chain axis, as compared to CNCs-I. As a result, it is reasonable to assume that CNCs-II transverse elastic modulus  $E_T$  should be higher than CNCs-I one. Accordingly, the transversal elastic modulus of the Milkweed CNCs was quantified from force distance curve recorded with an atomic force microscopy.

The transversal elastic modulus measured for milkweed CNCs-II was found to be between 3.5 and 27 GPa. By comparison,  $E_T$  of CNCs-I was reported to be between 18 to 50 GPa for wood,  $18 \pm 5$  GPa for cotton and  $9 \pm 3$  GPa for tunicate [121], [124], [197].

Obviously, our  $E_T$  measurements exhibit a wide variability that can be ascribed to sample anisotropy and AFM tip wear due to repeated contact with samples surface and AFM calibration. Indeed, for this latter point, force-distance curve calibration was carried out assuming mica substrate as an infinitely stiff material. This assumption is reasonable when dealing with soft samples such as bacteria or DNA but sounds to be no longer verified when investigating cellulose nanoparticles, which is a material as stiff as mica.

At this stage, no clear trend or conclusion can be drawn and further investigations are required. The aggregation phenomena may account for the larger uncertainties of the modulus measurements. However our results are still in line with reported values.

## 6 Conclusion

The chemical composition of *Asclepias syriaca* stem fibers studied in this paper was found to be characterized by lower cellulose and higher extractives, hemicelluloses and lignin contents as compared to conventional bast fibers. FT-IR results evidenced that cellulose was successfully extracted from milkweed stem fibers and XRD revealed that milkweed raw fibers allowed production of cellulose type-I while cellulose type-II was obtained for mercerized cellulose and CNCs. More interestingly, TGA results showed that CNCs-II exhibited higher thermal resistance than raw fibers or cellulose-II obtained after mercerization step. Ultimately, SEM and AFM characterization revealed the presence of nano-rods and nano-sphere-shaped CNCs in the range 50–300 nm. The transversal elastic modulus ( $E_T$ ) of milkweed fibers CNC-II was found between 3.5 to 27GPa and within the same range as reported values for CNCs-I. However this result highlighted that CNCs derived from waste is potentially interesting source of reinforcing nanoparticles for biocomposite applications.

# **Chapitre 4 : Modification de surface de nanocristaux de cellulose (CNCs) par greffage de chaînes de polycaprolactone (PCL) lors de la polymérisation *in situ* de l'ε-caprolactone (ε-CL) à température ambiante.**

Titre de l'article :

Polycaprolactone (PCL) chains grafting at the surface of cellulose nanocrystals (CNCs) during *in situ* polymerization of ε-caprolactone at room temperature.

Auteurs et affiliations :

<sup>1</sup> Jérémy Astruc : Étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Chimique et de Génie Biotechnologique.

<sup>2</sup> Patrice Cousin : Ph. D., Professionnel de Recherche, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Civil.

<sup>3</sup> Gaëtan Laroche : Ph. D., Professeur titulaire, Université Laval, Faculté des Sciences et de Génie, Département de Génie des mines, de la métallurgie et des matériaux.

<sup>4</sup> Saïd Elkoun : Ph. D., Professeur titulaire, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Mécanique.

<sup>5</sup> Mathieu Robert : Ph. D., Professeur agrégé, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Civil.

Date de soumission : à venir

Statut actuel : à venir

Journal : Polymer carbohydrates



## 1 Résumé français

Cette étude avait pour objectif la modification de surface de nanocristaux de cellulose (NCC) par greffage de chaînes de polycaprolactone (PCL) lors de la polymérisation *in situ* de l' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) à température ambiante. Ainsi dans un premier temps, les fibres issues des résidus de tiges de lin et d'asclépiade, ont été utilisées comme source de cellulose pour extraire et isoler des nanocristaux de cellulose (NCC). Par la suite, la polymérisation par ouverture de cycle cationique (CROP) du monomère  $\epsilon$ -CL a ensuite été effectuée pour greffer des chaînes de polycaprolactone (PCL) à la surface des NCC. Les résultats obtenus montrent que le greffage a été possible grâce à la présence de groupements hydroxyles à la surface des NCC et à l'utilisation d'un sel d'argent (hexafluoroantimonate,  $\text{AgSbF}_6$ ). Il a ainsi été démontré qu'un mélange contenant 5% en masse de NCC et d' $\text{AgSbF}_6$  permet d'initier, simultanément et à température ambiante, la réaction de polymérisation du  $\epsilon$ -CL et le greffage de chaînes de PCL à la surface des NCC sans aucun autre stimulus. Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (GPC), spectroscopie infra-rouge (FT-IR), spectrométrie photoélectronique X (XPS) et UV/visible ont confirmé la présence de chaînes de PCL libres en solution, avec une masse moléculaire tolérable, ainsi que de chaînes de PCL greffées, de façon covalente, à la surface des NCC.

## 2 Abstract

This work aimed at investigating the feasibility of surface modification of cellulose nanocrystals (CNCs) using *in situ* ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) at room temperature. Residues of flax and milkweed (*Asclepias syriaca*) stem fibers were used as a source of cellulose to obtain and isolate CNCs. The cationic ring opening polymerization (CROP) of the monomer  $\epsilon$ -CL was used to covalently graft polycaprolactone (PCL) chains at the CNCs surface. Silver hexafluoroantimonate ( $\text{AgSbF}_6$ ) was used in combination with the extracted CNCs to initiate, at room temperature, the polymerization and the grafting reactions with no other stimulus. Fourier-Transform InfraRed (FT-IR), X-ray Photoelectron Spectrometry (XPS), UV/visible absorption and Gel Permeation Chromatography (GPC) analyses evidenced the presence of PCL chains covalently grafted at the CNCs surface, the formation of  $\text{Ag}(0)$  particles as well as low or moderate molecular weight free PCL chains.

**Keywords:** Cellulose nanocrystals (CNCs), silver salt, surface grafting,  $\epsilon$ -caprolactone, Cationic Ring Opening Polymerization, room temperature.

### 3 Introduction

Nowadays, environmental protection is one of the main concerns of our society and it is well known that the omnipresence of petro-based materials significantly contributes to pollution. Thus, it is not surprising that cellulose, the most important and abundant natural biopolymer in nature, became the focus of many interests for many years [18]. In composite materials, the use of cellulose fibers has been extensively studied due to its renewability and interesting properties as compared to petro-sourced materials [218]. Unfortunately, natural fibers exhibit a low durability under certain circumstances such as high humidity, preventing their use at larger scale for long term applications [219]. To overcome this problem, many studies focused on the use of cellulose nanocrystals (CNCs) which, as compared to cellulosic fibers, represent essentially the crystalline parts of cellulose known to have a better resistance to biodegradation while offer interesting properties for composite applications, such as large specific surface area and high stiffness [15]. Nevertheless, due to the hydrophilic nature of CNCs, their direct incorporation in hydrophobic matrices is not sufficient to provide a good interfacial adhesion and significantly increase the properties of composite materials [18]. As a consequence, numerous studies were aimed at chemically compatibilizing CNCs with various hydrophobic matrices using different approaches, such as silanization, esterification, acetylation, polymer grafting, *etc.* [135]. Among the investigated approaches, polymer grafting seems to be a promising way to compatibilize CNCs as it allows to graft polymer chains (partially or totally miscible with a specific polymer matrix) at the CNCs surface [35]. The molecular weight of grafted chains is, however, a factor that greatly influence CNCs dispersion and interfacial adhesion with the matrix due to chain entanglements and cocrystallization [113]. It is also assumed that higher grafting density leads to better properties. However, high-grafting density is mainly achieved using the “grafting from” method during *in situ* polymerization. The other possible grafting method usually referred to as “grafting onto” is based on the grafting of pre-polymerized chains at the CNCs surface, which is generally restricted by steric hindrance occurring during the reaction [35]. Among the commercially available biopolymers, polycaprolactone (PCL) has drawn attention. PCL is a biodegradable polymer with moderate cost, good compatibility with other biopolymers (such as polylactic acid (PLA)) and low glass transition as well as melting temperatures (-60 °C and 60 °C, respectively). It offers interesting properties for diverse applications such as packaging, medicine and tissue engineering [107], [109], [220]. PCL is traditionally produced by Ring Opening Polymerization (ROP) of  $\epsilon$ -

caprolactone ( $\epsilon$ -CL), a cyclic monomer, leading to high molecular weight chains and low polydispersities [109], [155]. This *in situ* polymerization can be done with lactones, using the hydroxyl groups present on the surface of the cellulose fibers or CNCs [36].

ROP was intensively studied with lactones such as PCL or PLA for CNCs compatibilization by *in situ* grafting PCL or PLA chains at their surface. Different systems were studied, based on metal, radical, organic or enzymatic catalyst in different solvents or in bulk, generally at temperatures between 60 and 130 °C [26], [28], [113], [150], [158], [221], [222]. The common system studied for PCL grafting by ROP at CNCs surface and the one providing the best results is tin(II)-2-ethylhexanoate ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) used as catalyst in toluene at  $\sim 95^\circ\text{C}$  [35], [221]. However, this system, driven by a coordination-insertion mechanism [36], required external stimuli under inert atmosphere to avoid the degradation of the catalyst. Moreover, this approach is aimed at improving the grafting density on the CNCs surface and does not allow the grafting of CNCs and polymerization of PCL, simultaneously.

Hence, cationic ring opening polymerization (CROP) can occur at mild severity, which offers an interesting alternative for atmospheric reaction and larger-scale production [155]. CROP is generally driven by the formation of reactive cationic intermediates, ultimately requiring less energy than other reactions [153]. However, the development of an efficient and simple system (under a mild severity) that would be able to simultaneously initiate polymerization of free PCL chains and grafting of PCL chains on CNCs surface remains a challenge. Recently, Tehfe et al. reported that the use of silver hexafluoroantimonate salt ( $\text{AgSbF}_6$ ) allowed the CROP reaction to take place at room temperature in the presence of oxygen or water, which generally act as inhibitors with other catalysts [161].

So far and to the best of the authors' knowledge, no report presents the use of silver hexafluoroantimonate salt ( $\text{AgSbF}_6$ ) as a catalyst for the simultaneous PCL chains polymerization and grafting at the CNCs surface through *in situ* CROP. In this work, the CROP process will be applied to flax and milkweed stem fibers residues derived CNCs which was followed by grafting PCL chains on the CNCs surface.

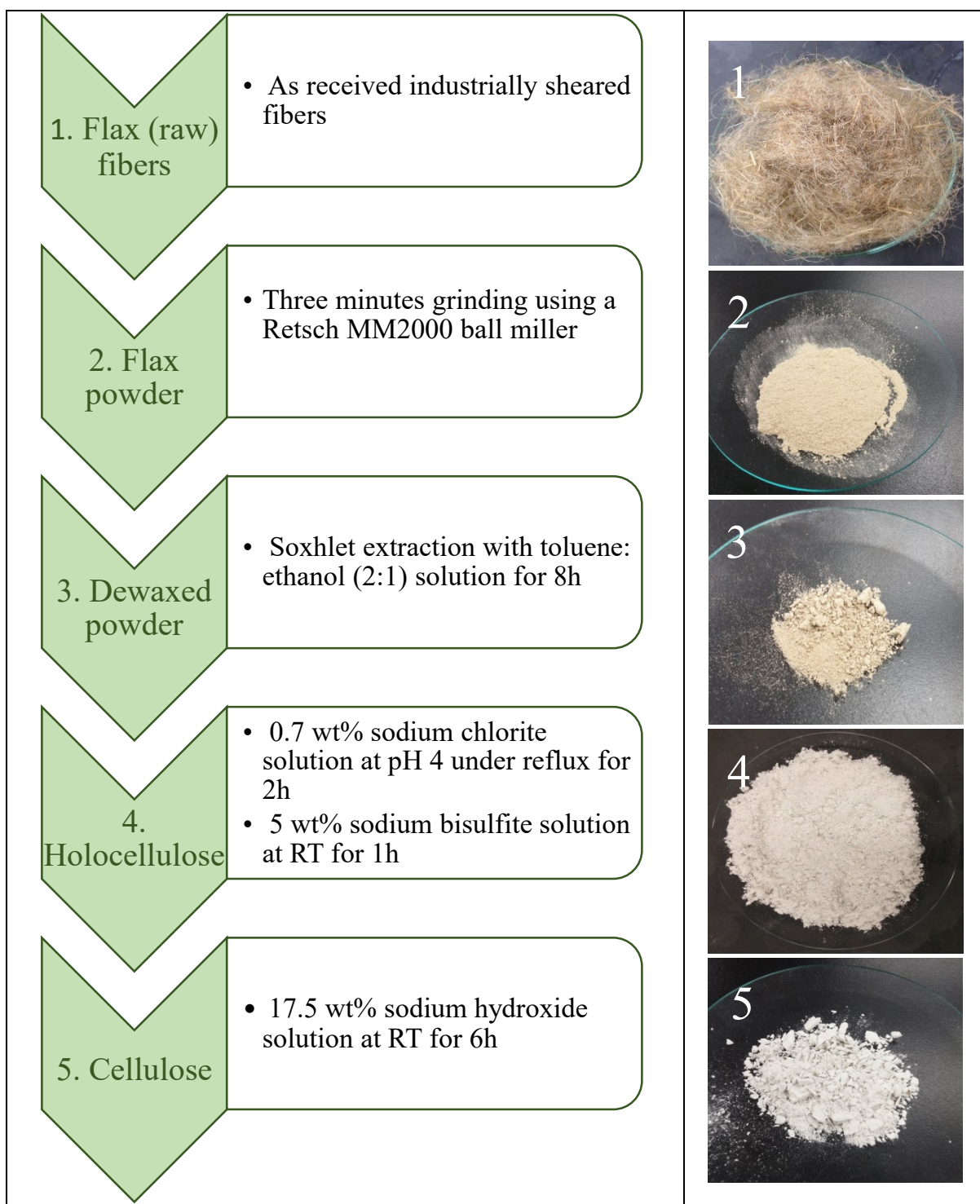
## 4 Experimental part

### 4.1 Compounds

Flax stem fibers were provided by Biolin Research (Saskatoon, Canada) and industrially shared prior to reception. Milkweed stem fibers are produced from Saint Lawrence Valley, (Quebec, Canada) and were directly stored at room temperature. Toluene, dichloromethane, tetrahydrofuran (THF), sodium hydroxide, sodium bisulfite, sodium chlorite, sulfuric acid (98%), silver hexafluoroantimonate(V) ( $\text{AgSbF}_6$ ),  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL), polycaprolactone (PCL;  $M_n \sim 10,000$  g/mol) and ethanol (95%) were purchased from Sigma-Aldrich.

### 4.2 Cellulose Extraction

Pure type-II cellulose was extracted from flax and milkweed stem fibers. A four-step procedure described in detail previously [162] is summarized in Figure IV.1. Briefly, fibers were first grinded to facilitate the extraction by destroying the lignocellulosic structure and obtain homogeneous powder. Then, the powder was placed in a Soxhlet extractor and cleaned with a 2:1 toluene/ethanol solution for 8h to remove extractives (i.e. waxes, fat, pectin and minerals). A bleaching procedure was carried out using a sodium chlorite solution under reflux and subsequently, a sodium bisulfite treatment at room temperature to remove lignin. Finally, hemicellulose was extracted while the crystalline structure of cellulose changed from native (cellulose-I) to mercerized cellulose (cellulose-II) using a 17.5 wt% NaOH solution at room temperature.



**Figure IV.1:** Procedure for pure cellulose type-II extraction from raw fibers.

### 4.3 Isolation of Cellulose Nanocrystals

Cellulose-II was added to a 64 wt% sulfuric acid solution (15 mL/g) at 57 °C during 140 min and, subsequently quenched in an ice bath. After washing by multiple centrifugation/redispersion

cycles, dialysis was performed using distilled water to reach the pH of distilled water. The solution was finally filtered with a 4–5  $\mu\text{m}$  glass filter and lyophilized.

#### 4.4 Ring Opening Polymerization Procedure

CNCs and silver salt ( $\text{AgSbF}_6$ ) were mixed with  $\epsilon$ -CL monomers in a capped pillbox at room temperature for two days. A solid mixture consisting of PCL, CNCs and  $\text{AgSbF}_6$  was obtained. CNCs were isolated after Soxhlet extraction in dichloromethane during 24h to remove free PCL chains.

#### 4.5 Characterization

FT-IR was carried out on commercial polycaprolactone, non-modified and modified CNCs using a JASCO 4600 spectrometer equipped with an attenuated total reflectance (ATR) device. Spectra were obtained by accumulating 32 scans at a  $4\text{ cm}^{-1}$  resolution for determining the formation of ester bonds between CNCs and PCL at  $1720\text{ cm}^{-1}$ .

UV/visible measurements were carried out with a Spectra max plus 384 spectrometer. The non-polymerized mixture was directly analyzed, whereas the polymerized material was previously crushed and dispersed in distilled water in order to visualise the formation of  $\text{Ag}(0)$  particles.

X-ray photoelectron spectrometry (XPS) measurements were performed using a KRATOS Axis Ultra XPS DLD equipped with an Al  $K\alpha$  monochromatic source ( $1486.6\text{ eV}$ ) with applied power of  $225\text{ W}$ . The analyzer was operated in a constant pass energy mode ( $PE = 160\text{ eV}$  for the survey scans and  $E_{\text{pass}} = 20\text{ eV}$  for the high resolution scans). The work function of the instrument was calibrated to give a binding energy (BE) of  $83.96\text{ eV}$  for the  $4f_{7/2}$  line of metallic Au. The dispersion of the spectrometer was adjusted to a BE of  $932.63\text{ eV}$  for the  $2p_{3/2}$  line of metallic Cu. A charge neutralizer was used on all samples to compensate for the charging effect. The samples were mounted on non-conductive adhesive tape to electrically isolate the sample and so, to avoid the differential charges effect. The charge corrections were done using the aliphatic carbon peak set at  $285\text{ eV}$ . The analysed area was an oval of dimensions  $300 \times 700\text{ }\mu\text{m}$ . The Casa XPS software (version 2.3.18) was employed for data analysis, and the experimental Relative Sensitivity Factor (RSF) data as given by *Kratos Analytical* for their machines applied to quantify the XPS spectra. A Shirley background was utilized on all spectra.

Gel permeation chromatography (GPC) was used to determine the molecular weight ( $M_w$ ) and number ( $M_n$ ) of PCL free chains formed during the CROP. PCL was dissolved in THF and injected in a Waters 1515 HPLC equipped with a Waters model 2414 refractive index detector and a Waters Styragel HR0.5 column at a flow rate of 1 mL/min at 30°C.

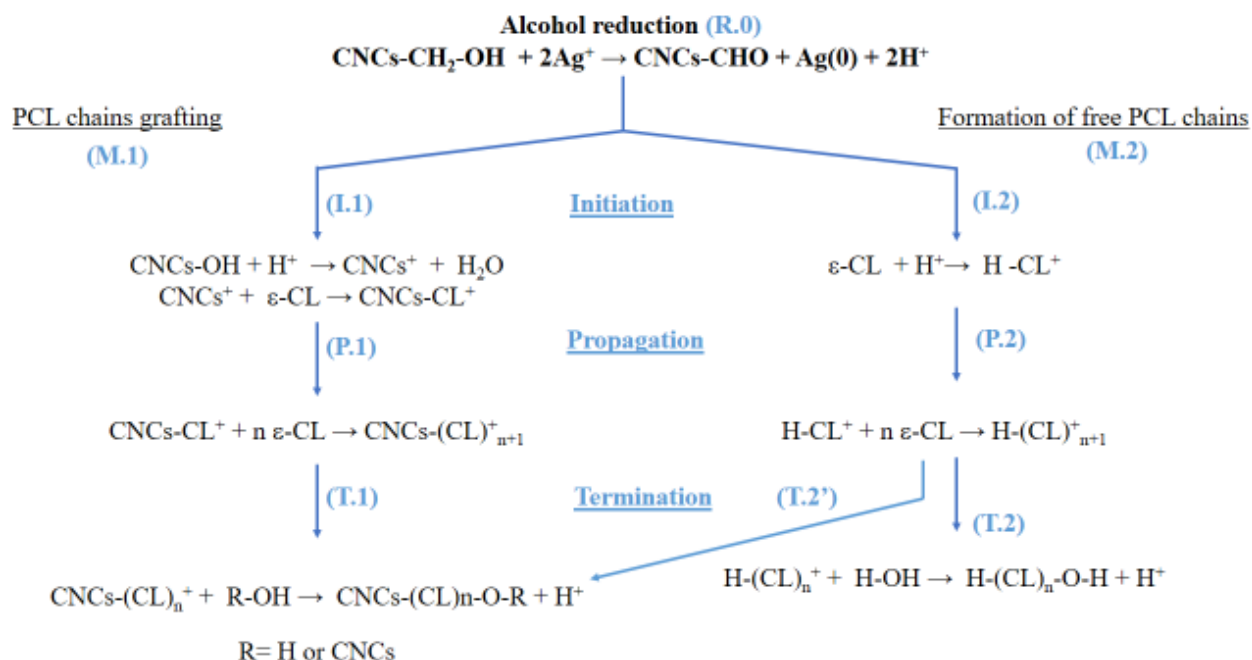
## 5 Results and Discussion

### 5.1 Reaction mechanism

Silver hexafluoroantimonate salt ( $\text{AgSbF}_6$ ) and hydroxyl groups of CNCs were used as initiators and co-initiators, respectively, to simultaneously graft PCL on the surface of CNCs and allowed the formation of free PCL macromolecules at room temperature. The mechanism of the reaction proposed here consists of several steps: activation, initiation, propagation and termination (Figure IV.2). In the activation step,  $\text{AgSbF}_6$  acts as a Lewis acid and reacts with hydroxyl groups at the CNCs surface according to an alcohol reduction reaction that leads to the formation of carbonyl compounds, protons and  $\text{Ag}(0)$  particles (R.0) [223]. Then, the protons previously formed may react in two mechanisms, which leads to the formation of grafted CNCs (M.1) and formation of free PCL (M.2). Initiation step with CNCs (I.1) and with  $\epsilon$ -caprolactone (I.2) are followed by the propagation (P.1 and P.2) and termination (T.1 and T.2) steps [158].

This mechanism is supported by several studies showing that  $\text{H}^+\text{SbF}_6^-$  and  $\text{RCH}_2^+\text{SbF}_6^-$  are reactive species for the activation of  $\epsilon$ -caprolactone and initiating cationic polymerization [161], [224]. However, it has to be noted that several secondary reactions may occur during the polymerization [153], [160]. To prevent these secondary reactions, it was shown that the counter-anion plays a crucial role in the polymerization mechanism [159]. Thus, by using a non-nucleophilic counter anion, such as  $\text{SbF}_6^-$ , the reactivity of cationic species is enhanced and the polymerization rate increases, whereas the secondary reactions are reduced [225].





**Figure IV.2:** Reaction mechanisms of grafting PCL (M.1) and formation of free PCL (M.2) with AgSbF<sub>6</sub>.

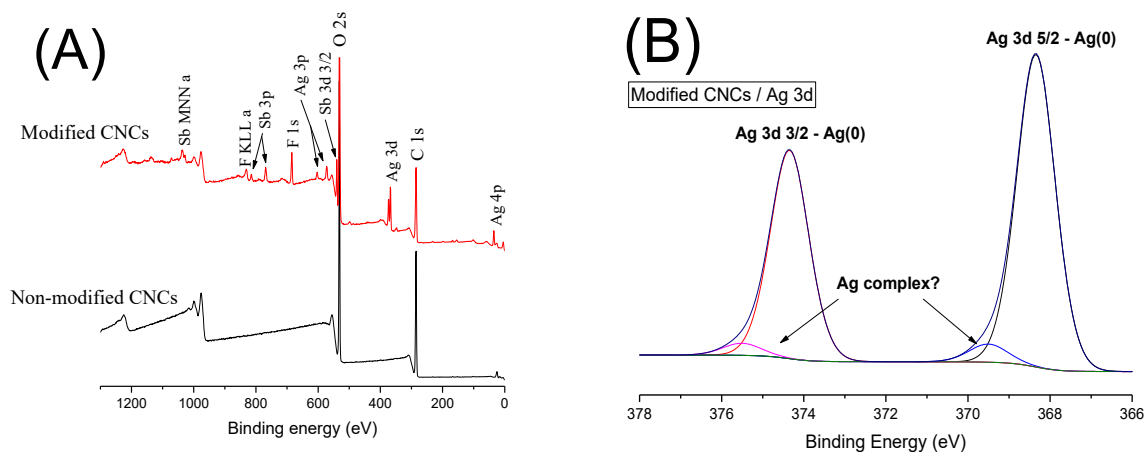
After reacting for 2 days, the systems involving 5% AgSbF<sub>6</sub> were polymerized, whereas systems containing less than 2% AgSbF<sub>6</sub> remained non-polymerized (Table IV.1). The kinetic of polymerization is related to the amount of H<sup>+</sup> produced during the activation step by AgSbF<sub>6</sub> and depends on its concentration. However, even in the absence of CNCs, polymerization also occurs when 5 wt% AgSbF<sub>6</sub> is used. In this case, trace of humidity would react with silver salt and release H<sup>+</sup>.

**Table IV.1:** Effect of CNCs and AgSbF<sub>6</sub> contents on CROP polymerization reaction.

CNCs (wt%)	AgSbF <sub>6</sub> (wt%)	After 2 days
-	1%	No Polymerization
-	2%	No Polymerization
-	5%	Polymerization. White color
5%	-	No polymerization
5%	2%	No polymerization
5%	5%	Polymerization. Tan color

## 5.2 Formation of Ag(0) particles

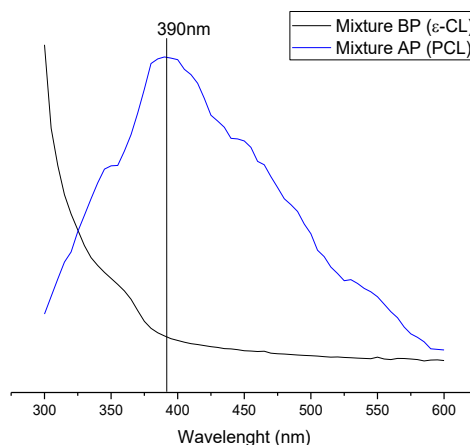
Ag(0) particles are formed while releasing protons and their presence may be validated using XPS and UV/visible spectroscopy to confirm the reaction mechanism suggested (Figures IV.3 and IV.4). XPS survey scans of non-modified and modified CNCs after Soxhlet extraction are shown in Figure IV.3A. Carbon and oxygen are the predominant elements, however, antimony and fluorine are evidenced in modified CNCs as well as silver from AgSbF<sub>6</sub>. The high-resolution spectrum of Ag 3d was further investigated (Figure IV.3B). Due to spin-orbit coupling, the signal of Ag 3d is splitted into two peaks with an intensity ratio of 2/3, separated by a gap of 6.0 eV, that correspond to Ag 3d 3/2 and Ag 3d 5/2. Each peak is itself composed of two bands, one large and one small, corresponding to different Ag species. Concerning the Ag 3d 5/2 peak, the large band located at a binding energy of 368.3 eV corresponds to the presence of Ag(0) particles [226], whereas the small band at 369.5 eV does not correspond to any known silver species in XPS tables. However, several studies reported the presence of a similar XPS band possibly corresponding to silver complexation by carbonated species [227]–[229].



**Figure IV.3:** A) XPS wide scan of non-modified and modified CNCs. B) Ag 3d High-resolution and peaks deconvolution of modified CNCs.

It is known that 20 nm silver nanoparticles absorb at 400 nm in the UV/visible spectrum [230]. Thus, the presence of Ag(0) particles generated during the CROP reaction may be investigated by UV/visible spectroscopy. Figure IV.4 presents the spectrum of the  $\epsilon$ -CL/CNCs/AgSbF<sub>6</sub> system before (BP) and after polymerization (AP). Before polymerization, the absorption rate is very large

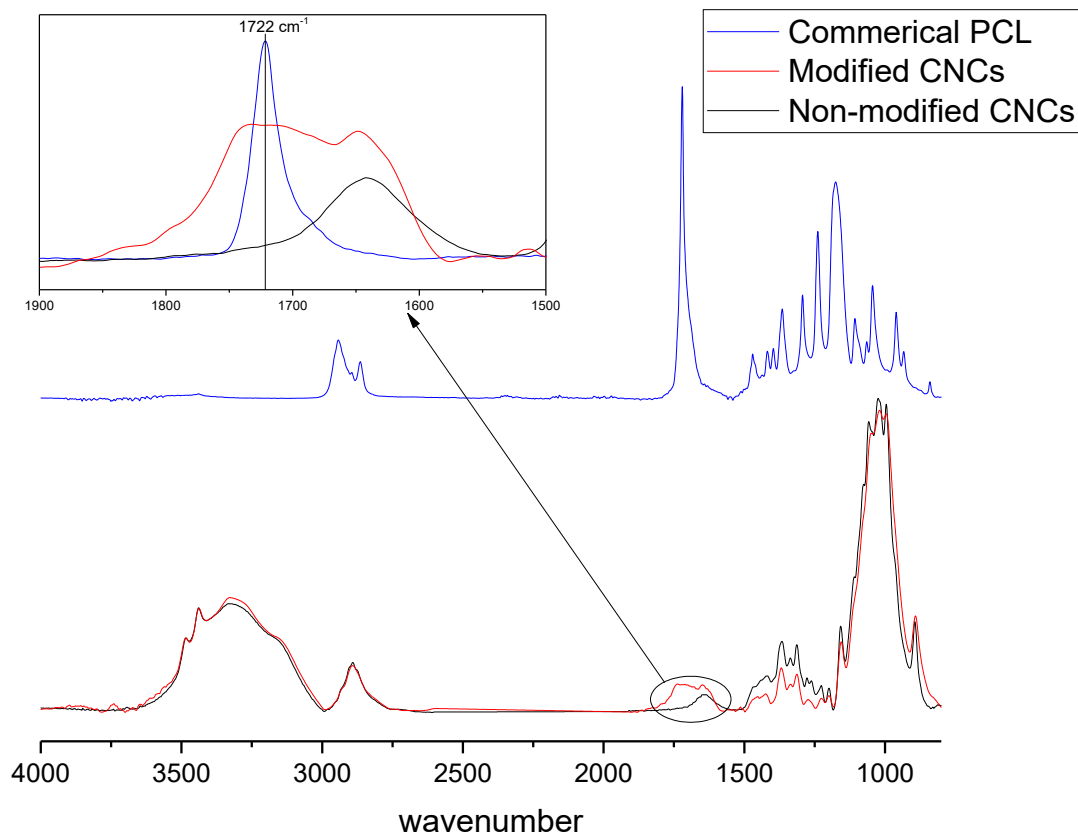
below 325 nm and reduced above 375 nm. A small shoulder close to 350 nm is also observed. This type of spectrum is characterized by cationic silver forming clusters [231]. After polymerization, a broad band around 390 nm appears, which can be related to spherical Ag(0) nanoparticles [232]. The broadening of this band may be accounted to a large size distribution and/or aggregation of Ag(0) particles, which may be explained by the acidic pH of the solution. Indeed, several authors have shown that the size of silver particles is inversely proportional to the pH [233]. It has to be noted that the presence of the shoulder around 350 nm corresponding to silver cluster is still detected after polymerization, which confirms the XPS results.



**Figure IV.4:** UV-visible absorption spectra of  $\epsilon$ -CL/CNCs/AgSbF<sub>6</sub> system before (BP) and after polymerization (AP).

### 5.3 Grafting of PCL

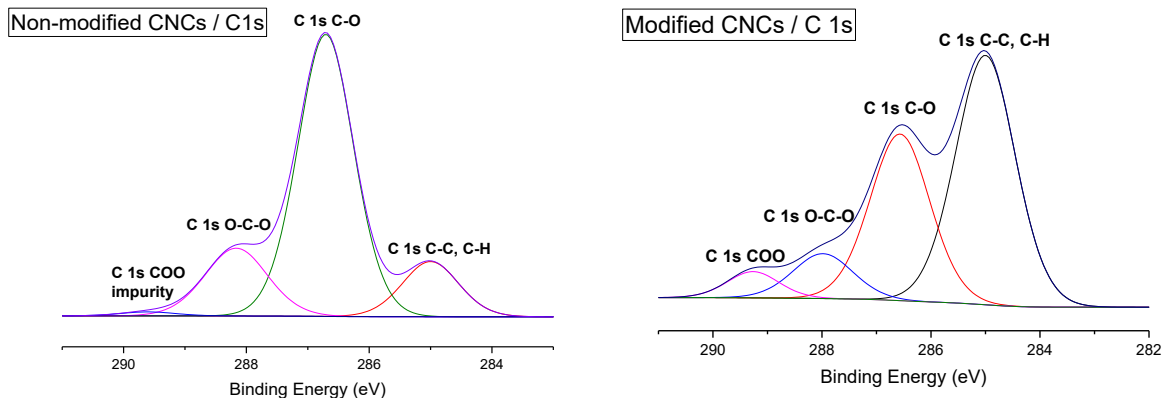
PCL grafting on CNCs was investigated by FT-IR and XPS. Modified CNCs were previously purified by Soxhlet extraction in order to remove the remaining freely adsorbed PCL [221]. Spectra of commercial PCL, non-modified and modified CNCs are reported in Figure IV.5. Spectra of non-modified and modified CNCs are quite similar, whereas modified CNCs present a specific band at 1722 cm<sup>-1</sup>, related to C=O functions of PCL [152]. The intensity of this band is relatively low as compared to the one reported in other studies [221]. It may therefore be assumed that the grafting density is lower, which can be explained by the non-optimization of the process and use of freeze-drying to isolate the CNCs, leading to aggregate formation [152].



**Figure IV.5:** FT-IR spectra of commercial PCL, non-modified and modified CNCs. (PCL peak not at the same scale in the insert).

High resolution of the C 1s XPS spectra of non-modified and modified CNCs are reported in Figure IV.6. After curve fitting, both signals can be resolved in four bands, corresponding to the different environments of carbon atoms. The binding energies and ratios of these bands are presented in Table IV.2. Non-modified CNCs present a large contribution of C-O associated to the hydroxyl functions of cellulose (67.6% of total carbons) whereas 18.2% is attributed to O-C-O bonds corresponding to glycosidic linkage. This value is close to the theoretical value of 20% obtained by Habibi et al. for pure nanocellulose [142]. The bands at 289.6 eV and 285 eV correspond to ester/carboxylic groups and to aliphatic hydrocarbons respectively. Nevertheless, the presence of aliphatic compounds can only be explained by the presence of some byproducts and/or contaminants because pure cellulose does not contain these groups [35], [152]. Comparatively, modified CNCs present lower C-O and O-C-O ratios, whereas C-C, C-H and COO proportions are larger (13.3 to 51.6% and 0.9 to 4.7%, respectively). This is due to the replacement of hydroxyl

groups from CNCs by PCL leading to the formation of ester and alkyl groups. These values are consistent with reported data for PCL grafting systems using external heating around 100 °C [35], [152].



**Figure IV.6:** *C 1s high-resolution XPS spectra of non-modified and modified CNCs.*

**Table IV.2:** *Functional group ratios and band positions of the C 1s high-resolution XPS bands of non-modified and modified CNCs.*

Type of bonds	Band Position (eV)		Non-Modified CNCs %total carbon	Modified CNCs %total carbon
	Non-Modified CNCs	Modified CNCs		
C-C, C-H	285	285	13.3	51.6
C-O	286.7	286.6	67.6	34.5
O-C-O	288.2	288.3	18.2	9.3
COO	289.6	289.3	0.9	4.7

#### 5.4 Molecular weight of free PCL

Additionally, the number ( $M_n$ ) and weight ( $M_w$ ) average molecular weights as well as the polydispersity index ( $PDI=M_w/M_n$ ) of free PCL were determined by GPC (Table IV.3). The value

of  $M_n$  is 11543 g.mol<sup>-1</sup> which corresponds to a polymerization degree of 101. Moreover, a PDI value of 1.92 was calculated, which is in agreement with reported results on cationic polymerization [155]. It must be mentioned that the molecular weight of grafted PCL chains should be lower than the one of free PCL, because of the steric hindrance at the CNCs surface that leads to less reactive hydroxyl groups as compared to the hydroxyl groups of water [150].

**Table IV.3:**  $M_n$ ,  $M_w$ , polydispersity index (PDI) and number average polymerization degree ( $DP_n$ ) of the free chains of PCL after polymerization by GPC.

Monomer	AgSbF <sub>6</sub>	CNCs	$M_n$	$M_w$	PDI	$DP_n$
	(wt%)	(wt%)	(g.mol <sup>-1</sup> )	(g.mol <sup>-1</sup> )		
ε-CL	5%	5%	11543	22138	1.92	101

## 6 Conclusion

This study highlighted that simultaneous PCL polymerization and grafting at the CNCs surface through *in situ* CROP at room temperature is possible thanks to the presence of AgSbF<sub>6</sub> and CNCs that act as initiator and co-initiator respectively. The resulting material is composed of free PCL, PCL-grafted CNCs, Ag(0) and impurities mainly related to the counter-anion (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>). The formation of polydispersed Ag(0) particles, leading to the release of protons initiating the polymerization of PCL, was evidenced by UV/visible and XPS analysis. Moreover, PCL grafting on CNCs was confirmed by XPS and FT-IR. The significant increase of the C-C, C-H ratios observed by XPS, as well as M<sub>n</sub>, M<sub>w</sub> and DP<sub>n</sub> values, obtained by GPC for free PCL suggest promising results for CROP at room temperature, once the procedure optimized.

## Conclusion générale

Ce projet de doctorat s'inscrit dans une thématique large visant à développer des composites ou biocomposites renforcés par des fibres ou des nanoparticules issues de sources cellulosiques produites au Canada et en particulier, les résidus de la biomasse agricole Canadienne présents en quantités importantes. Toutefois et afin d'être en mesure d'élaborer ces biocomposites, l'extraction des biorenforts ainsi que l'utilisation de traitements visant à modifier leur surface restent indispensables. Ainsi cette étude avait 2 objectifs principaux : i) extraire des renforts cellulosiques allant des fibres jusqu'au nanocristaux de cellulose sous différentes morphologies et, ii) développer une approche simple de traitement de surface des biorenforts à partir des tiges de lin et d'*Asclepias syriaca* ; une variété d'asclépiade abondamment présente au Québec.

Dans un premier temps et puisque la littérature montre clairement que la composition chimique de l'asclépiade (ainsi que des autres plantes) dépend de la variété botanique, une caractérisation approfondie des fibres présentes dans les tiges a été effectuée. Ainsi, la composition chimique des tiges d'asclépiade a pu être mise en évidence et présente environ  $38.2 \pm 3.3\%$  de cellulose,  $27.4 \pm 2.5\%$  d'hémicellulose,  $14.4 \pm 1.8\%$  de lignine,  $10.2 \pm 1.3\%$  d'extractibles et  $9.4\%$  d'eau. Ces résultats sont similaires à ce qui a été rapporté dans la littérature pour la paille de blé ou le bambou. Il est toutefois important de noter que cette composition est très différente de celles des tiges de lin qui présentent un taux de cellulose généralement supérieur à 70%.

La seconde partie de l'étude quant à elle portait sur l'extraction des nanocristaux présents dans les fibres tout en favorisant la phase cristalline type II de la cellulose. En effet et contrairement à la cellulose native de type I, la cellulose de type II possède une organisation cristalline plus optimale et est donc, d'un point de vue thermodynamique, plus stable. Il en résulte une meilleure résistance thermique la rendant très intéressante pour l'élaboration des composites par voie fondue. Ainsi, après extraction, une étape de mercerisation, permettant la transition de phase de la cellulose I vers la II, a été effectuée.

Les résultats montrent que les nanocristaux obtenus ont un taux de cristallinité d'environ 90%. De plus il a été vérifié que l'acide sulfurique, utilisé pour l'hydrolyse acide, n'affectait pas la



structure cristalline des NCC et permettait leur dispersion, de façon modérée, en solution aqueuse. L'analyse morphologique a révélé que les nanocristaux obtenus à partir des tiges de lin et d'asclépiade étaient principalement sous forme sphérique et/ou de bâtonnets. Des nanosphères ont été obtenues uniquement à partir des tiges de lin, avec un diamètre moyen de  $46 \pm 17$  nm alors que les NCC issus de l'asclépiade présentent des morphologies variées. Les particules assimilable à des bâtonnets ont une longueur et une épaisseur moyenne de  $195 \pm 70$  nm et  $40 \pm 15$  nm respectivement alors que les nanosphères présentent un diamètre de  $90 \pm 25$  nm. L'analyse AFM a également permis de montrer que le module élastique transversal de ces nanoparticules était compris entre 3.5 et 27 GPa ; ce qui est assez proche du module transversal des NCC de type I.

La dernière partie de l'étude présente une approche de modification de surface des NCC à température ambiante, en tirant profit des groupements hydroxyles présents à leur surface lors de polymérisation de la matrice polymère. Ainsi, la formation et le greffage à la surface des NCC a été possible grâce à la polymérisation *in situ* de monomères d' $\epsilon$ -CL en présence des NCC et d'un sel d'argent uniquement ( $\text{AgSbF}_6$ ).

Les résultats de cette étude semblent encourageants mais soulèvent encore beaucoup de questions pouvant faire l'objet de travaux futurs. Ainsi, il serait intéressant :

- d'effectuer une étude plus complète permettant d'optimiser l'efficacité de la procédure d'extraction de la cellulose et des NCC tout en privilégiant des approches écoresponsables faisant appel à la chimie verte.
- de déterminer les relations entre les paramètres d'hydrolyse acide (i.e. choix de l'acide, concentration, temps, température) et la morphologie des nanocristaux,
- de travailler sur la compréhension des mécanismes mis en jeu conduisant au greffage de chaînes de biopolymères (PCL, PLA voire PHAs) à la surface des NCC lors de la polymérisation *in situ* en présence de sel d'argent.

- d'effectuer une étude paramétrique (i.e. concentration en NCC, en sel d'argent, teneur en eau, pH, température, utilisation d'autres acide de Lewis) ; ce qui devrait permettre d'optimiser la densité de greffage à la surface des NCC et de faire varier la longueur des chaînes de polymères greffés.

# Références

- [1] H.-M. Ng *et al.*, “Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 75, pp. 176–200, Jun. 2015.
- [2] C. U. Jensen, J. K. Rodriguez Guerrero, S. Karatzos, G. Olofsson, and S. B. Iversen, “Fundamentals of Hydrofaction™: Renewable crude oil from woody biomass,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 7, no. 4, pp. 495–509, Dec. 2017.
- [3] “Figure 6.8: Monomer sugars found in hemicellulose.” [Online]. Available: <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/664>. [Accessed: 24-Aug-2018].
- [4] “Lignin - Wikipedia.” [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Lignin#/media/File:Lignin\\_structure.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Lignin#/media/File:Lignin_structure.svg). [Accessed: 24-Aug-2018].
- [5] H. Radavidson, “Vésicules lipidiques biomimétiques décorées par un assemblage multicouche nanocristaux de cellulose/xyloglucane: élaboration et caractérisation mécanique,” p. 215.
- [6] K. Spence, Y. Habibi, and A. Dufresne, “Nanocellulose-Based Composites,” in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 179–213.
- [7] “File:Cellulose strand.svg — Wikimedia Commons.” [Online]. Available: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose\\_strand.svg?uselang=fr](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose_strand.svg?uselang=fr). [Accessed: 11-Jun-2018].
- [8] K. Missoum, “Modification chimique de surface de NanoFibrilles de Cellulose (NFC),” *Univ. GRENOBLE*, p. 344, 2006.
- [9] J. Credou and T. Berthelot, “Cellulose: from biocompatible to bioactive material,” *J Mater Chem B*, vol. 2, no. 30, pp. 4767–4788, 2014.
- [10] J. Le Roux, “Modification des fibres cellulosiques : amélioration des propriétés hydrophiles des pâtes bisulfites,” 2003.
- [11] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, Eds., *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005.
- [12] M. R. Nurul Fazita *et al.*, “Green Composites Made of Bamboo Fabric and Poly (Lactic) Acid for Packaging Applications—A Review,” *Materials*, vol. 9, no. 6, p. 435, Jun. 2016.
- [13] A. Sorrentino, G. Gorrasi, and V. Vittoria, “Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 84–95, Feb. 2007.
- [14] “Phospholipid (biochemistry) - Images | Britannica.com.” [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/phospholipid/images-videos>. [Accessed: 11-Jun-2018].
- [15] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, “Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, p. 3941, 2011.
- [16] A. Komuraiah, N. S. Kumar, and B. D. Prasad, “Chemical composition of natural fibers and its influence on their mechanical properties,” *Mech. Compos. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 359–376, 2014.

- [17] S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, Eds., *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [18] Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, "Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 6, pp. 3479–3500, Jun. 2010.
- [19] C. Bastioli, "Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials," *Starch - Stärke*, vol. 53, no. 8, p. 351, Aug. 2001.
- [20] M. S. Huda, L. T. Drzal, D. Ray, A. K. Mohanty, and M. Mishra, "7 - Natural-fiber composites in the automotive sector A2 - Pickering, Kim L.," in *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, Woodhead Publishing, 2008, pp. 221–268.
- [21] S. Amziane and L. Arnaud, Eds., *Bio-aggregate-based building materials: applications to hemp concretes*. London : Hoboken, NJ: ISTE ; Wiley, 2013.
- [22] A. Bledzki, "Composites reinforced with cellulose based fibres," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 221–274, May 1999.
- [23] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, Nov. 2012.
- [24] T. Väisänen, A. Haapala, R. Lappalainen, and L. Tomppo, "Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review," *Waste Manag.*, vol. 54, pp. 62–73, Aug. 2016.
- [25] D. Bagheriasl, P. J. Carreau, B. Riedl, C. Dubois, and W. Y. Hamad, "Shear rheology of polylactide (PLA)–cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposites," *Cellulose*, vol. 23, no. 3, pp. 1885–1897, Jun. 2016.
- [26] E. Lizundia *et al.*, "PLLA-grafted cellulose nanocrystals: Role of the CNC content and grafting on the PLA bionanocomposite film properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 142, pp. 105–113, May 2016.
- [27] E. Fortunati, F. Luzi, D. Puglia, R. Petrucci, J. M. Kenny, and L. Torre, "Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant," *Ind. Crops Prod.*, vol. 67, pp. 439–447, May 2015.
- [28] N. Lin, G. Chen, J. Huang, A. Dufresne, and P. R. Chang, "Effects of polymer-grafted natural nanocrystals on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid): A case of cellulose whisker- graft -polycaprolactone," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, no. 5, pp. 3417–3425, Sep. 2009.
- [29] S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, Eds., *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [30] P. C. Bhowmik and J. D. Bandyopadhyay, "THE BIOLOGY OF CANADIAN WEEDS: 19. *Asclepias syriaca* L.," *Can. J. Plant Sci.*, vol. 56, no. 3, pp. 579–589, 1976.
- [31] Y. Li and A. J. Ragauskas, "Cellulose nano whiskers as a reinforcing filler in polyurethanes," *Algae*, vol. 75, no. 80, pp. 10–15, 2011.
- [32] D. Bondeson, A. Mathew, and K. Oksman, "Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis," *Cellulose*, vol. 13, no. 2, pp. 171–180, Apr. 2006.
- [33] C.-F. Yan, H.-Y. Yu, and J.-M. Yao, "One-step extraction and functionalization of cellulose nanospheres from lyocell fibers with cellulose II crystal structure," *Cellulose*, vol. 22, no. 6, pp. 3773–3788, Sep. 2015.
- [34] P. Lu and Y.-L. Hsieh, "Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network," *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 2, pp. 329–336, Sep. 2010.

- [35] Y. Habibi, A.-L. Goffin, N. Schiltz, E. Duquesne, P. Dubois, and A. Dufresne, "Bionanocomposites based on poly( $\epsilon$ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 41, p. 5002, 2008.
- [36] A. Carlmark, E. Larsson, and E. Malmström, "Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation – A review," *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 10, pp. 1646–1659, Oct. 2012.
- [37] D. N.-S. Hon, "Cellulose: a random walk along its historical path," *Cellulose*, vol. 1, no. 1, pp. 1–25, 1994.
- [38] D. Hull and T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- [39] S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, "Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 7, pp. 1253–1272, Jul. 2009.
- [40] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, G. C. Yang, and H. M. Zeng, "The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 10, pp. 1437–1447, Aug. 2001.
- [41] A. Ebringerová, "Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses," *Macromol. Symp.*, vol. 232, no. 1, pp. 1–12, Dec. 2005.
- [42] A. Abe, K. Dušek, S. Kobayashi, and S. Błażewicz, Eds., *Biopolymers: lignin, proteins, bioactive nanocomposites*. Berlin: Springer, 2010.
- [43] S. R. Yearla and K. Padmasree, "Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 11, no. 4, pp. 289–302, Mar. 2016.
- [44] M. Norgren and H. Edlund, "Lignin: Recent advances and emerging applications," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 19, no. 5, pp. 409–416, Oct. 2014.
- [45] P. Alexy, B. Košíková, and G. Podstránska, "The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties," *Polymer*, vol. 41, no. 13, pp. 4901–4908, Jun. 2000.
- [46] *Cellulose Hydrolysis*. s.l.: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 2011.
- [47] V. K. Varshney and S. Naithani, "Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources," in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 43–60.
- [48] D. Tilman, K. G. Cassman, P. A. Matson, R. Naylor, and S. Polasky, "Agricultural sustainability and intensive production practices," *Nature*, vol. 418, no. 6898, pp. 671–677, Aug. 2002.
- [49] S. J. Eichhorn *et al.*, "Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 1–33, Jan. 2010.
- [50] L. N. Ludueña, A. Vecchio, P. M. Stefani, and V. A. Alvarez, "Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts," *Fibers Polym.*, vol. 14, no. 7, pp. 1118–1127, Jul. 2013.
- [51] F. Jiang and Y.-L. Hsieh, "Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers," *Carbohydr. Polym.*, vol. 122, pp. 60–68, May 2015.
- [52] W. A. Hussain and S. N. Rafiq, "Mechanical properties of carrot fiber - epoxy composite," *Baghdad Sci. J.*, p. 6.
- [53] D. Chen, D. Lawton, M. R. Thompson, and Q. Liu, "Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste," *Carbohydr. Polym.*, vol. 90, no. 1, pp. 709–716, Sep. 2012.

- [54] G. Haas, F. Wetterich, and U. Köpke, "Comparing intensive, extensified and organic grassland farming in southern Germany by process life cycle assessment," *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 83, no. 1–2, pp. 43–53, Jan. 2001.
- [55] "Coopérative Monark." [Online]. Available: <http://coopmonark.com/>. [Accessed: 03-Jun-2018].
- [56] A. Nourbakhsh, A. Ashori, and M. Kouhpayehzadeh, "Giant Milkweed (*Calotropis persica*) Fibers -- A Potential Reinforcement Agent for Thermoplastics Composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 28, no. 17, pp. 2143–2149, Sep. 2009.
- [57] J. V. Emon and J. N. Seiber, "Chemical constituents and energy content of two milkweeds, *Asclepias speciosa* and *A. curassavica*," *Econ. Bot.*, vol. 39, no. 1, pp. 47–55, 1985.
- [58] S. Eyley and W. Thielemans, "Surface modification of cellulose nanocrystals," *Nanoscale*, vol. 6, no. 14, pp. 7764–7779, Jun. 2014.
- [59] M. Bergenstråhle, J. Wohler, M. E. Himmel, and J. W. Brady, "Simulation studies of the insolubility of cellulose," *Carbohydr. Res.*, vol. 345, no. 14, pp. 2060–2066, Sep. 2010.
- [60] W. P. F. Neto, "Morphological investigation of cellulose nanocrystals and nanocomposite applications," p. 169.
- [61] N. L. Moigne, "Swelling and dissolution mechanisms of cellulose fibres," p. 163.
- [62] A. Mihranyan, A. P. Llagostera, R. Karmhag, M. Strømme, and R. Ek, "Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity," *Int. J. Pharm.*, vol. 269, no. 2, pp. 433–442, Jan. 2004.
- [63] V. A. Alvarez, R. A. Ruscekaite, and A. Vazquez, "Mechanical Properties and Water Absorption Behavior of Composites Made from a Biodegradable Matrix and Alkaline-Treated Sisal Fibers," *J. Compos. Mater.*, vol. 37, no. 17, pp. 1575–1588, Sep. 2003.
- [64] M. Mariano, "Applications of cellulose nanocrystals: thermal, rheological and mechanical properties of new materials," p. 262.
- [65] S. P. Rowland and P. S. Howley, "Hydrogen bonding on accessible surfaces of cellulose from various sources and relationship to order within crystalline regions," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 26, no. 7, pp. 1769–1778, Jul. 1988.
- [66] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, and D. K. Johnson, "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, no. 1, p. 1, 2010.
- [67] L. M. J. Kroon-Batenburg and J. Kroon, "The crystal and molecular structures of cellulose I and II," *Glycoconj. J.*, vol. 14, no. 5, pp. 677–690, 1997.
- [68] A. E. Oudiani, Y. Chaabouni, S. Msahli, and F. Sakli, "Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated *Agave americana* L. fibre," *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 3, pp. 1221–1229, Aug. 2011.
- [69] S. V. Heines, "John Mercer and mercerization, 1844," *J. Chem. Educ.*, vol. 21, no. 9, p. 430, Sep. 1944.
- [70] T. Okano and A. Sarko, "Mercerization of cellulose. I. X-ray diffraction evidence for intermediate structures," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 12, pp. 4175–4182, Dec. 1984.
- [71] T. Okano and A. Sarko, "Mercerization of cellulose. II. Alkali-cellulose intermediates and a possible mercerization mechanism," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 325–332, Jan. 1985.
- [72] K. M. M. Rao and K. M. Rao, "Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo," *Compos. Struct.*, vol. 77, no. 3, pp. 288–295, Feb. 2007.

- [73] N. Jacquet, G. Maniet, C. Vanderghem, F. Delvigne, and A. Richel, "Application of Steam Explosion as Pretreatment on Lignocellulosic Material: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 10, pp. 2593–2598, Mar. 2015.
- [74] I. Siró and D. Plackett, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review," *Cellulose*, vol. 17, no. 3, pp. 459–494, Jun. 2010.
- [75] N. Reddy and Y. Yang, "Extraction and characterization of natural cellulose fibers from common milkweed stems," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 11, pp. 2212–2217, Nov. 2009.
- [76] M. Borůvka and P. Lenfeld, "Extraction of cellulose nanocrystals as a potential reinforcing material for poly (lactic acid) biocomposites."
- [77] M. Rajinipriya, M. Nagalakshmaiah, J. Astruc, M. Robert, and S. Elkoun, "Single stage purification of flax, hemp and milk weed stem and their physical and morphological properties," *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, Oct. 2017.
- [78] G. Siqueira, A. Várnai, A. Ferraz, and A. M. F. Milagres, "Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite," *Appl. Energy*, vol. 102, pp. 399–402, Feb. 2013.
- [79] C. J. Chirayil, L. Mathew, and S. Thomas, "Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers," p. 9.
- [80] T. Zimmermann, E. Pöhler, and T. Geiger, "Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 754–761, Sep. 2004.
- [81] A. López-Rubio *et al.*, "Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose," *Carbohydr. Polym.*, vol. 68, no. 4, pp. 718–727, Apr. 2007.
- [82] S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, and H. Yano, "Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites," *Appl. Phys. A*, vol. 89, no. 2, pp. 461–466, Aug. 2007.
- [83] A. Alemdar and M. Sain, "Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 6, pp. 1664–1671, Apr. 2008.
- [84] B. Wang and M. Sain, "Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix," *Polym. Int.*, vol. 56, no. 4, pp. 538–546, Apr. 2007.
- [85] W. E. Kaar, C. V. Gutierrez, and C. M. Kinoshita, "Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol," p. 11.
- [86] N. Jacquet *et al.*, "Influence of steam explosion on the thermal stability of cellulose fibres," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 9, pp. 1582–1588, Sep. 2011.
- [87] M. Pääkkö *et al.*, "Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 6, pp. 1934–1941, Jun. 2007.
- [88] M. Henriksson, G. Henriksson, L. A. Berglund, and T. Lindström, "An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 8, pp. 3434–3441, Aug. 2007.
- [89] M. Samejima, J. Sugiyama, K. Igarashi, and K.-E. L. Eriksson, "Enzymatic hydrolysis of bacterial cellulose," *Carbohydr. Res.*, vol. 305, no. 2, pp. 281–288, Dec. 1997.
- [90] M. Matos Ruiz, J. Y. Cavaillé, A. Dufresne, J. F. Gérard, and C. Graillat, "Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers," *Compos. Interfaces*, vol. 7, no. 2, pp. 117–131, Jan. 2000.
- [91] M. N. Anglès and A. Dufresne, "Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis," *Macromolecules*, vol. 33, no. 22, pp. 8344–8353, Oct. 2000.

- [92] I. Oke, "Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals," *Stud. Undergrad. Res. Guelph*, vol. 3, no. 2, pp. 77–80, 2010.
- [93] V. Favier, G. R. Canova, J. Y. Cavaillé, H. Chanzy, A. Dufresne, and C. Gauthier, "Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 6, no. 5, pp. 351–355, 1995.
- [94] J. Araki, M. Wada, S. Kuga, and T. Okano, "Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 142, no. 1, pp. 75–82, Nov. 1998.
- [95] *Composite materials engineering, volume 1*. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [96] D. Gay, S. V. Hoa, and S. W. Tsai, *Composite materials: design and applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003.
- [97] V. Ambroggi, C. Carfagna, P. Cerruti, and V. Marturano, "Additives in Polymers," in *Modification of Polymer Properties*, Elsevier, 2017, pp. 87–108.
- [98] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, and T. M. Le, "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, pp. 98–112, Apr. 2016.
- [99] J.-P. Pascault, Ed., *Thermosetting polymers*. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [100] S. J. Pickering, "Recycling technologies for thermoset composite materials—current status," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 8, pp. 1206–1215, Aug. 2006.
- [101] "[http://www.pluscomposites.eu/sites/default/files/chroniques-techniques-chapitre6-Francais\\_0.pdf](http://www.pluscomposites.eu/sites/default/files/chroniques-techniques-chapitre6-Francais_0.pdf)."
- [102] C. C. Ibeh, "Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications," p. 626.
- [103] M. Xanthos, "Polymers and Polymer Composites," in *Functional Fillers for Plastics*, M. Xanthos, Ed. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 1–16.
- [104] J. H. Clark, "Introduction to Chemicals from Biomass," p. 343.
- [105] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, "Poly(lactic acid) modifications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 338–356, Mar. 2010.
- [106] J. Ren, *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [107] B. D. Ulery, L. S. Nair, and C. T. Laurencin, "Biomedical applications of biodegradable polymers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 49, no. 12, pp. 832–864, Jun. 2011.
- [108] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, and M. D. Rosa, "Biodegradable polymers for food packaging: a review," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 19, no. 12, pp. 634–643, Dec. 2008.
- [109] A. L. Sisson, D. Ekinici, and A. Lendlein, "The contemporary role of  $\epsilon$ -caprolactone chemistry to create advanced polymer architectures," *Polymer*, vol. 54, no. 17, pp. 4333–4350, Aug. 2013.
- [110] X. Li, L. G. Tabil, and S. Panigrahi, "Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review," *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 1, pp. 25–33, Feb. 2007.
- [111] D. Ciprari, K. Jacob, and R. Tannenbaum, "Characterization of Polymer Nanocomposite Interphase and Its Impact on Mechanical Properties," *Macromolecules*, vol. 39, no. 19, pp. 6565–6573, Sep. 2006.



- [112] A. Dufresne, "Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites," *Can. J. Chem.*, vol. 86, no. 6, pp. 484–494, Jun. 2008.
- [113] A.-L. Goffin *et al.*, "From Interfacial Ring-Opening Polymerization to Melt Processing of Cellulose Nanowhisker-Filled Polylactide-Based Nanocomposites," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 7, pp. 2456–2465, Jul. 2011.
- [114] A. M. Said, M. S. Zeidan, M. T. Bassuoni, and Y. Tian, "Properties of concrete incorporating nano-silica," *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, pp. 838–844, Nov. 2012.
- [115] P. Sikora, P. Łukowski, K. Cendrowski, E. Horszczaruk, and E. Mijowska, "The Effect of Nanosilica on the Mechanical Properties of polymer-Cement Composites (PCC)," *Procedia Eng.*, vol. 108, pp. 139–145, 2015.
- [116] T. Domenech, "Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu," p. 275.
- [117] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T. C. Chung, "Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3516–3523, Oct. 2001.
- [118] S. Halder, P. K. Ghosh, M. S. Goyat, and S. Ray, "Ultrasonic dual mode mixing and its effect on tensile properties of SiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposite," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 2, pp. 111–124, Jan. 2013.
- [119] N. Grishkewich, N. Mohammed, J. Tang, and K. C. Tam, "Recent advances in the application of cellulose nanocrystals," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 29, pp. 32–45, May 2017.
- [120] E. C. Ramires and A. Dufresne, "5 - Cellulose nanoparticles as reinforcement in polymer nanocomposites A2 - Gao, Fengge," in *Advances in Polymer Nanocomposites*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 131–163.
- [121] R. R. Lahiji, X. Xu, R. Reifengerger, A. Raman, A. Rudie, and R. J. Moon, "Atomic Force Microscopy Characterization of Cellulose Nanocrystals," *Langmuir*, vol. 26, no. 6, pp. 4480–4488, Mar. 2010.
- [122] R. Wagner, R. J. Moon, and A. Raman, "Mechanical properties of cellulose nanomaterials studied by contact resonance atomic force microscopy," *Cellulose*, vol. 23, no. 2, pp. 1031–1041, Apr. 2016.
- [123] A. Pakzad, J. Simonsen, P. A. Heiden, and R. S. Yassar, "Size effects on the nanomechanical properties of cellulose I nanocrystals," *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 03, pp. 528–536, Feb. 2012.
- [124] A. Štuncová, G. R. Davies, and S. J. Eichhorn, "Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2, pp. 1055–1061, Mar. 2005.
- [125] "<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/nanomateriaux-proprietes-42635210/nanomateriaux-cellulosiques-nm3490/cellulose-et-materiaux-cellulosiques-nm3490niv10001.html>."
- [126] M. Roohani, Y. Habibi, N. M. Belgacem, G. Ebrahim, A. N. Karimi, and A. Dufresne, "Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 8, pp. 2489–2498, Aug. 2008.
- [127] M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, and A. Dufresne, "Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene)," *Polymer*, vol. 45, no. 12, pp. 4149–4157, May 2004.
- [128] M. Grunert and W. T. Winter, "Nanocomposites of Cellulose Acetate Butyrate Reinforced with Cellulose Nanocrystals," p. 4.

- [129] D. T. Quillin, D. F. Caulfield, and J. A. Koutsky, "Crystallinity in the polypropylene/cellulose system. I. Nucleation and crystalline morphology," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 7, pp. 1187–1194, Nov. 1993.
- [130] A. Pei, Q. Zhou, and L. A. Berglund, "Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(l-lactide) (PLLA) – Crystallization and mechanical property effects," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 5, pp. 815–821, May 2010.
- [131] S. Elazzouzi-Hafraoui, J.-L. Putaux, and L. Heux, "Self-assembling and Chiral Nematic Properties of Organophilic Cellulose Nanocrystals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 32, pp. 11069–11075, Aug. 2009.
- [132] S. Elazzouzi-Hafraoui, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, L. Heux, F. Dubreuil, and C. Rochas, "The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose," *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 1, pp. 57–65, 2007.
- [133] W. Shang, J. Huang, H. Luo, P. R. Chang, J. Feng, and G. Xie, "Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil," *Cellulose*, vol. 20, no. 1, pp. 179–190, Feb. 2013.
- [134] L. Heux, G. Chauve, and C. Bonini, "Nonflocculating and Chiral-Nematic Self-ordering of Cellulose Microcrystals Suspensions in Nonpolar Solvents," *Langmuir*, vol. 16, no. 21, pp. 8210–8212, Oct. 2000.
- [135] B. L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu, and K. C. Tam, "Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 89, no. 5, pp. 1191–1206, Oct. 2011.
- [136] C. Goussé, H. Chanzy, G. Excoffier, L. Soubeyrand, and E. Fleury, "Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents," *Polymer*, vol. 43, no. 9, pp. 2645–2651, Apr. 2002.
- [137] Y. Habibi, H. Chanzy, and M. R. Vignon, "TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers," *Cellulose*, vol. 13, no. 6, pp. 679–687, Sep. 2006.
- [138] M. Krouit, J. Bras, and M. N. Belgacem, "Cellulose surface grafting with polycaprolactone by heterogeneous click-chemistry," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 12, pp. 4074–4081, Dec. 2008.
- [139] Y. Yoo and J. P. Youngblood, "Green One-Pot Synthesis of Surface Hydrophobized Cellulose Nanocrystals in Aqueous Medium," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 7, pp. 3927–3938, Jul. 2016.
- [140] O. B. Ptitsyn, "Intramolecular interactions in polymer chains," p. 35.
- [141] N. Ljungberg, C. Bonini, F. Bortolussi, C. Boisson, L. Heux, and Cavallé, "New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 5, pp. 2732–2739, Sep. 2005.
- [142] Y. Habibi and A. Dufresne, "Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals," *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 7, pp. 1974–1980, Jul. 2008.
- [143] X. Cao, Y. Habibi, and L. A. Lucia, "One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 38, p. 7137, 2009.
- [144] F. Azzam, L. Heux, J.-L. Putaux, and B. Jean, "Preparation By Grafting Onto, Characterization, and Properties of Thermally Responsive Polymer-Decorated Cellulose Nanocrystals," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 12, pp. 3652–3659, Dec. 2010.

- [145] S. Thanomchat and K. Srikulkit, "Effects of Soybean Oil Modified Cellulose Fibril and Organosilane Modified Cellulose Fibril on Crystallization of Polypropylene," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2015, pp. 1–9, 2015.
- [146] J. Yi, Q. Xu, X. Zhang, and H. Zhang, "Chiral-nematic self-ordering of rodlike cellulose nanocrystals grafted with poly(styrene) in both thermotropic and lyotropic states," *Polymer*, vol. 49, no. 20, pp. 4406–4412, Sep. 2008.
- [147] G. Morandi, L. Heath, and W. Thielemans, "Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP)," *Langmuir*, vol. 25, no. 14, pp. 8280–8286, Jul. 2009.
- [148] J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, "Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 20, pp. 5614–5615, May 1995.
- [149] Z. Song, H. Xiao, and Y. Zhao, "Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper," *Carbohydr. Polym.*, vol. 111, pp. 442–448, Oct. 2014.
- [150] C. Miao and W. Y. Hamad, "In-situ polymerized cellulose nanocrystals (CNC)—poly( $\epsilon$ -lactide) (PLLA) nanomaterials and applications in nanocomposite processing," *Carbohydr. Polym.*, vol. 153, pp. 549–558, Nov. 2016.
- [151] G. Chen, A. Dufresne, J. Huang, and P. R. Chang, "A Novel Thermoformable Bionanocomposite Based on Cellulose Nanocrystal -*graft*- Poly( $\epsilon$ -caprolactone)," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 294, no. 1, pp. 59–67, Jan. 2009.
- [152] C. Tian, S. Fu, J. Chen, Q. Meng, and L. A. Lucia, "Graft polymerization of epsilon-caprolactone to cellulose nanocrystals and optimization of grafting conditions utilizing a response surface methodology," *Nord Pulp Pap Res J*, vol. 29, pp. 58–68, 2014.
- [153] A. J. Peacock and A. R. Calhoun, *Polymer chemistry: properties and applications*. Munich ; Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, 2006.
- [154] S. Gazeau-Bureau, D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, and S. Magnet, "Organo-Catalyzed ROP of  $\epsilon$ -Caprolactone: Methanesulfonic Acid Competes with Trifluoromethanesulfonic Acid," *Macromolecules*, vol. 41, no. 11, pp. 3782–3784, Jun. 2008.
- [155] M. Kunioka, Y. Wang, and S. Onozawa, "Polymerization of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Using Yttrium Triflate," *Polym. J.*, vol. 35, p. 422, May 2003.
- [156] P. V. Persson, J. Schröder, K. Wickholm, E. Hedenström, and T. Iversen, "Selective Organocatalytic Ring-Opening Polymerization: A Versatile Route to Carbohydrate-Functionalized Poly( $\epsilon$ -caprolactones)," *Macromolecules*, vol. 37, no. 16, pp. 5889–5893, Aug. 2004.
- [157] A. Cordova, *Direct organic acid-catalyzed polyester derivatization of lignocellulosic material*, vol. 20. 2005.
- [158] M. Labet and W. Thielemans, "Improving the reproducibility of chemical reactions on the surface of cellulose nanocrystals: ROP of  $\epsilon$ -caprolactone as a case study," *Cellulose*, vol. 18, no. 3, pp. 607–617, Jun. 2011.
- [159] Y. Yağci and I. Reetz, "Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 1485–1538, Dec. 1998.
- [160] D. J. Farrell, C. McArdle, M. Doherty, and J. M. Kelly, "Surface promoted redox cationic polymerization of epoxy monomers catalyzed by silver salts," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 50, no. 14, pp. 2957–2966, Jul. 2012.

- [161] M.-A. Tehfe, R. Jamois, P. Cousin, S. Elkoun, and M. Robert, "In Situ Synthesis and Characterization of Silver/Polymer Nanocomposites by Thermal Cationic Polymerization Processes at Room Temperature: Initiating Systems Based on Organosilanes and Starch Nanocrystals," *Langmuir*, vol. 31, no. 14, pp. 4305–4313, Apr. 2015.
- [162] J. Astruc, M. Nagalakshmaiah, G. Laroche, M. Grandbois, S. Elkoun, and M. Robert, "Isolation of cellulose-II nanospheres from flax stems and their physical and morphological properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 178, pp. 352–359, Dec. 2017.
- [163] H. Chang *et al.*, "Individually Dispersed Wood-Based Cellulose Nanocrystals," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 9, pp. 5768–5771, Mar. 2016.
- [164] G. Mondragon *et al.*, "A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants," *Ind. Crops Prod.*, vol. 55, pp. 140–148, Apr. 2014.
- [165] H. Charreau, M. L. Foresti, and A. Vázquez, "Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose," *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 56–80, 2013.
- [166] Z. Xiang, W. Gao, L. Chen, W. Lan, J. Y. Zhu, and T. Runge, "A comparison of cellulose nanofibrils produced from *Cladophora glomerata* algae and bleached eucalyptus pulp," *Cellulose*, vol. 23, no. 1, pp. 493–503, Feb. 2016.
- [167] Y. Zhao, Y. Zhang, M. E. Lindström, and J. Li, "Tunicate cellulose nanocrystals: Preparation, neat films and nanocomposite films with glucomannans," *Carbohydr. Polym.*, vol. 117, pp. 286–296, Mar. 2015.
- [168] M. Wayman, "The manufacture of chemical cellulose from wood," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 36, no. 6, pp. 271–276, 1958.
- [169] "An Overview of the Canadian Agriculture and Agri-Food System 2016," 09-May-2016. [Online]. Available: <http://www.agr.gc.ca/eng/about-us/publications/economic-publications/an-overview-of-the-canadian-agriculture-and-agri-food-system-2016/?id=1462288050282>.
- [170] "Canada – A Flax Leader," *Flax Council Of Canada*, 24-Feb-2015. .
- [171] E. Mascheroni, R. Rampazzo, M. A. Ortenzi, G. Piva, S. Bonetti, and L. Piergiovanni, "Comparison of cellulose nanocrystals obtained by sulfuric acid hydrolysis and ammonium persulfate, to be used as coating on flexible food-packaging materials," *Cellulose*, vol. 23, no. 1, pp. 779–793, Feb. 2016.
- [172] H. Yu, Z. Qin, B. Liang, N. Liu, Z. Zhou, and L. Chen, "Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 12, p. 3938, 2013.
- [173] J. George and S. S N, "Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications," *Nanotechnol. Sci. Appl.*, p. 45, Nov. 2015.
- [174] X. Cao, H. Dong, and C. M. Li, "New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 3, pp. 899–904, Mar. 2007.
- [175] M. M. Ibrahim, W. K. El-Zawawy, and M. A. Nassar, "Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/nanospherical cellulose particle films," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 3, pp. 694–699, Feb. 2010.
- [176] M. Matsuo, K. Umemura, and S. Kawai, "Kinetic analysis of color changes in cellulose during heat treatment," *J. Wood Sci.*, vol. 58, no. 2, pp. 113–119, Apr. 2012.
- [177] C. D. Putnam, M. Hammel, G. L. Hura, and J. A. Tainer, "X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: defining accurate

- macromolecular structures, conformations and assemblies in solution,” *Q. Rev. Biophys.*, vol. 40, no. 03, Aug. 2007.
- [178] D. B. Dittenber and H. V. S. GangaRao, “Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure,” *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 1419–1429, Aug. 2012.
- [179] Z. Li, M. Qin, C. Xu, and X. Chen, “Hot Water Extraction of Hemicelluloses from Aspen Wood Chips of Different Sizes,” *BioResources*, vol. 8, no. 4, pp. 5690–5700, Sep. 2013.
- [180] J. Foulk, D. Akin, R. Dodd, and C. Ulven, “Production of Flax Fibers for Biocomposites,” in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology*, S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 61–95.
- [181] E. Sjöström, *Wood chemistry: fundamentals and applications*, 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1993.
- [182] M. Fan, D. Dai, and B. Huang, “Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres,” *Fourier Transform. Anal. InTech*, 2012.
- [183] P. Garside and P. Wyeth, “Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance,” *Stud. Conserv.*, vol. 48, pp. 269–275, 2003.
- [184] D. S. Himmelsbach, S. Khahili, and D. E. Akin, “Near-infrared–Fourier-transform–Raman microspectroscopic imaging of flax stems,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 19, no. 2, pp. 361–367, 1999.
- [185] K. Kavkler, N. Gunde-Cimerman, P. Zalar, and A. Demšar, “FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 4, pp. 574–580, Apr. 2011.
- [186] M. Poletto, V. Pistor, and A. J., “Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose,” in *Cellulose - Fundamental Aspects*, T. G. M. Van De Ven, Ed. InTech, 2013.
- [187] J. F. Revol, A. Dietrich, and D. A. I. Goring, “Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose from different sources,” *Can. J. Chem.*, vol. 65, no. 8, pp. 1724–1725, 1987.
- [188] L. Mathew, M. K. Joshy, and R. Joseph, “Isora Fibre: A Natural Reinforcement for the Development of High Performance Engineering Materials,” in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 291–324.
- [189] J. Zhang, Y. S. Choi, C. G. Yoo, T. H. Kim, R. C. Brown, and B. H. Shanks, “Cellulose–Hemicellulose and Cellulose–Lignin Interactions during Fast Pyrolysis,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 293–301, Feb. 2015.
- [190] W. P. Flauzino Neto *et al.*, “Comprehensive morphological and structural investigation of cellulose I and II nanocrystals prepared by sulphuric acid hydrolysis,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 79, pp. 76017–76027, 2016.
- [191] S. Beck-Candanedo, M. Roman, and D. G. Gray, “Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2, pp. 1048–1054, Mar. 2005.
- [192] S. Bhattacharjee, “DLS and zeta potential – What they are and what they are not?,” *J. Controlled Release*, vol. 235, pp. 337–351, Aug. 2016.

- [193] H. Liu and P. H. Zwart, "Determining pair distance distribution function from SAXS data using parametric functionals," *J. Struct. Biol.*, vol. 180, no. 1, pp. 226–234, Oct. 2012.
- [194] Dmitri I Svergun and Michel H J Koch, "Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 66, no. 10, p. 1735, 2003.
- [195] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, Aug. 2007.
- [196] M. Nagalakshmaiah, N. El Kissi, G. Mortha, and A. Dufresne, "Structural investigation of cellulose nanocrystals extracted from chili leftover and their reinforcement in cariflex-IR rubber latex," *Carbohydr. Polym.*, vol. 136, pp. 945–954, Jan. 2016.
- [197] M. T. Postek *et al.*, "Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 2, p. 024005, Feb. 2011.
- [198] N. A. Rosli, I. Ahmad, and I. Abdullah, "Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from Agave angustifolia fibre," *BioResources*, vol. 8, no. 2, pp. 1893–1908, 2013.
- [199] R. M. Kozlowski, M. Muzyczek, and M. Mackiewicz-Talarczyk, "The Coexistence and Competition of Natural Fibres with Man-Made Fibres and Future Prospects," *Adv. Mater. Res.*, vol. 747, pp. 3–7, Aug. 2013.
- [200] N. Reddy and Y. Yang, "Non-traditional lightweight polypropylene composites reinforced with milkweed floss," *Polym. Int.*, vol. 59, no. 7, pp. 884–890, Mar. 2010.
- [201] J.-Y. F. Dréan, J. J. Patry, G. F. Lombard, and M. Weltrowski, "Mechanical Characterization and Behavior in Spinning Processing of Milkweed Fibers," *Text. Res. J.*, vol. 63, no. 8, pp. 443–450, Aug. 1993.
- [202] S.-S. Kim and F. A. Agblevor, "Thermogravimetric analysis and fast pyrolysis of Milkweed," *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 367–373, Oct. 2014.
- [203] R. Bodirlau, C.-A. Teaca, and I. Spiridon, "Enzymatic hydrolysis of *Asclepias syriaca* fibers in the presence of ionic liquids," *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.*, vol. 141, no. 9, pp. 1043–1048, Sep. 2010.
- [204] L. Chopinet, C. Formosa, M. P. Rols, R. E. Duval, and E. Dague, "Imaging living cells surface and quantifying its properties at high resolution using AFM in QI™ mode," *Micron*, vol. 48, pp. 26–33, May 2013.
- [205] U. Wolfmeier *et al.*, "Waxes," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [206] L. Mohammed, M. N. M. Ansari, G. Pua, M. Jawaid, and M. S. Islam, "A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2015, pp. 1–15, 2015.
- [207] M. Asrul, M. Othman, M. Zakaria, and M. S. Fauzi, "Lignin Filled Unvulcanised Natural Rubber Latex: Effectsof Lignin on Oil Resistance, Tensile Strength and Morphology of Rubber Films," 2013.
- [208] W. Farhat *et al.*, "Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives," *Ind. Crops Prod.*, vol. 107, no. Supplement C, pp. 370–377, Nov. 2017.
- [209] P. Chow, F. S. Nakayama, B. Blahnik, J. A. Youngquist, and T. A. Coffelt, "Chemical constituents and physical properties of guayule wood and bark," *Ind. Crops Prod.*, vol. 28, no. 3, pp. 303–308, Nov. 2008.
- [210] P. Gu, R. K. Hessley, and W.-P. Pan, "Thermal characterization analysis of milkweed flos," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 24, no. 2, pp. 147–161, 1992.

- [211] F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell, and D. Wang, "Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review," *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 801–809, Apr. 2013.
- [212] S. Nam, A. D. French, B. D. Condon, and M. Concha, "Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I $\beta$  and cellulose II," *Carbohydr. Polym.*, vol. 135, pp. 1–9, Jan. 2016.
- [213] A. D. French, "Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs," *Cellulose*, vol. 21, no. 2, pp. 885–896, Apr. 2014.
- [214] J. Perel, "An X-ray Study of Regain-dependent Deformations in Cotton Crystallites," *J. Text. Inst.*, vol. 81, no. 3, pp. 241–244, 1990.
- [215] T. Fisher, M. Hajaligol, B. Waymack, and D. Kellogg, "Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 62, no. 2, pp. 331–349, 2002.
- [216] H. Wang, D. Li, H. Yano, and K. Abe, "Preparation of tough cellulose II nanofibers with high thermal stability from wood," *Cellulose*, vol. 21, no. 3, pp. 1505–1515, Jun. 2014.
- [217] X. Wu, R. J. Moon, and A. Martini, "Crystalline cellulose elastic modulus predicted by atomistic models of uniform deformation and nanoscale indentation," *Cellulose*, vol. 20, no. 1, pp. 43–55, Feb. 2013.
- [218] S. Kalia *et al.*, "Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2011, pp. 1–35, 2011.
- [219] V. K. Thakur and A. S. Singha, "KPS-Initiated Graft Copolymerization onto Modified Cellulosic Biofibers," *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 15, no. 8, pp. 471–485, Nov. 2010.
- [220] C. A. Diaz, H. Y. Pao, and S. Kim, "Film Performance of Poly (lactic acid) Blends for Packaging Applications," *J. Appl. Packag. Res.*, vol. 8, no. 3, p. 4, 2016.
- [221] H. Lönnberg, Q. Zhou, H. Brumer, T. T. Teeri, E. Malmström, and A. Hult, "Grafting of Cellulose Fibers with Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Poly(lactic acid) via Ring-Opening Polymerization," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 7, pp. 2178–2185, Jul. 2006.
- [222] M. Peltzer, A. Pei, Q. Zhou, L. Berglund, and A. Jiménez, "Surface modification of cellulose nanocrystals by grafting with poly(lactic acid): Surface modification of cellulose nanocrystals," *Polym. Int.*, vol. 63, no. 6, pp. 1056–1062, Jun. 2014.
- [223] M. A. El-Sheikh, "A Novel Photosynthesis of Carboxymethyl Starch-Stabilized Silver Nanoparticles," *Sci. World J.*, vol. 2014, pp. 1–11, 2014.
- [224] J. V. Crivello, K. Dietliker, and G. Bradley, *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation*. Wiley, 1999.
- [225] J. Ortyl and R. Popielarz, "New photoinitiators for cationic polymerization," *Polimery*, vol. 57, no. 7/8, pp. 510–517, Jul. 2012.
- [226] E. Nehlig, R. Schneider, L. Vidal, G. Clavier, and L. Balan, "Silver Nanoparticles Coated with Thioxanthone Derivative as Hybrid Photoinitiating Systems for Free Radical Polymerization," *Langmuir*, vol. 28, no. 51, pp. 17795–17802, Dec. 2012.
- [227] S. Biniak, M. Pakula, and A. Świątkowski, "Influence of surface chemical structure of active carbon on its electrochemical behaviour in the presence of silver," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, no. 4, pp. 481–487, Apr. 1999.
- [228] M. S. Bootharaju and T. Pradeep, "Uptake of Toxic Metal Ions from Water by Naked and Monolayer Protected Silver Nanoparticles: An X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 18, pp. 8328–8336, May 2010.

- [229] A. Macková *et al.*, “RBS, XPS, and TEM study of metal and polymer interface modified by plasma treatment,” *Vacuum*, vol. 82, no. 2, pp. 307–310, Oct. 2007.
- [230] E. Saion, E. Gharibshahi, and K. Naghavi, “Size-Controlled and Optical Properties of Monodispersed Silver Nanoparticles Synthesized by the Radiolytic Reduction Method,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 7880–7896, Apr. 2013.
- [231] S. Balavandy, K. Shameli, D. R. B. A. Biak, and Z. Abidin, “Stirring time effect of silver nanoparticles prepared in glutathione mediated by green method,” *Chem. Cent. J.*, vol. 8, no. 1, p. 11, 2014.
- [232] P. Rauwel, E. Rauwel, S. Ferdov, and M. P. Singh, “Silver nanoparticles: Synthesis, properties, and applications,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2015, 2015.
- [233] M. K. Alqadi, O. A. Abo Noqtah, F. Y. Alzoubi, J. Alzoubi, and K. Aljarrah, “pH effect on the aggregation of silver nanoparticles synthesized by chemical reduction,” *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 32, no. 1, pp. 107–111, Jan. 2014.